

Oséias Alves Pessoa

*Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no
Método das Frações Continuadas*

Florianópolis

Junho 2009

Oséias Alves Pessoa

*Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no
Método das Frações Continuadas*

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de
Doutorado na área da Física Atômica e
Molecular.

Orientador:

Dr. Sérgio Eduardo Michelin

Co-orientador:

Dr. Kahio Tibério Mazon

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Florianópolis

Junho 2009

Tese de Doutorado sob o título *"Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no Método das Frações Continuadas"*, defendida por Oséias Alves Pessoa e aprovada em 19 junho de 2009, em Florianópolis , Estado de Santa Catarina, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
Orientador

Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon
Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Humberto L. Oliveira
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
Universidade Federal de Santa Catarina

Resumo

Este trabalho calcula a seção de choque diferencial elástica (DCS), a seção de choque integral (ICS) e a seção de choque de momento transferido (MTCS) usando o Método das Frações Continuadas (MCF). O Método das Frações Continuadas (MCF) é um método iterativo proposto por J. Horacek e T. Sasakawa [5] que calcula a matriz de reatância R para espalhamentos elásticos elétron-molécula para moléculas de camada fechada de qualquer simetria. Os potenciais de interação elétron-molécula usados nos cálculos neste trabalho são: o potencial estático com potenciais modelos para os efeitos de troca, correlação e polarização. Para o efeito de troca usam-se dois potenciais modelos amplamente conhecidos, o FEG (Modelo de Gás de Elétrons de Hara) [9] e o SEMI (Modelo semi-clássico) [10, 11]. Para o efeito de polarização e correlação usa-se o modelo de Padial e Norcross [7]. A título de teste para os cálculos executado neste trabalho escolhe-se duas moléculas, a molécula de H_2 por ser a mais simples e a molécula de H_2O por possuir muitos dados experimentais e devido sua importância, embora seja uma molécula extremamente difícil de estudar devido à sensibilidade nos resultados causada por seu grande momento de dipolo. Calculam-se então as seções de choque diferencial (DCS), as seções de choque integral (ICS) e as seções de choque de momento transferido (MTCS) para essas moléculas teste comparando-as com dados experimentais presentes na literatura para energias variando de 1,0 a 5,0eV para H_2 e 4,0 a 50,0eV para H_2O . A molécula de fato de interesse neste trabalho é a biomolécula do ácido fórmico $HCOOH$ (CH_2O_2), pois descobertas recentes de Sanches *e col.* [49, 50] verificaram que há destruição do DNA em biomoléculas devido à incidência de elétrons com energia baixa. Mediante esta constatação aumentou-se significativamente o interesse por esses tipos de moléculas e particularmente à molécula de $HCOOH$ serve como prelúdio para futuros estudos em outras biomoléculas mais complexas. Como a molécula $HCOOH$ possui pouca simetria ela satisfaz o escopo deste trabalho, pois o MCF foi desenvolvido para moléculas sem ou com pouca simetria. Obtêm-se então as seções de choque diferencial (DCS), as seções de choque integral (ICS) e as seções de choque de momento transferido (MTCS) e compara-se com dados presentes na literatura para energia incidente de 1,8 eV a 50,0 eV.

Abstract

This work calculates the differential cross section (DCS), the integral cross section (ICS) and the momentum transfer cross section (MTCS) using the Method of Continued Fractions (MCF). The Method of Continued Fractions (MCF) is a method iterative proposed by J. Horacek and T. Sasakawa [5] that calculates the reactance R matrix for scattering elastic electron-molecule for molecules of closed-shell of arbitrary symmetry. The potentials of interaction electron-molecule used in the calculations in this work are: the static potential with potentials models for the exchange effects, correlation and polarization. For the exchange effect two potentials models are used thoroughly known, FEG (Potential model Free Electron Gas of Hara) [9] and SEMI (Potential model semiclassical) [10, 11]. The polarization effect and correlation is used the model of Padial and Norcross [7]. In the quality of test for the calculations executed in this work is chosen two molecules, the molecule of H_2 for being the simplest and the molecule of H_2O for possessing many experimental and due your importance, although is a molecule extremely difficult of studying due to the sensibility in the results caused by your great moment of dipole. It are calculated the differential cross sections (DCS), the integral cross sections (ICS) and the momentum transfer cross sections (MTCS) for those molecules test comparing them with data experimental presents in the literature for energies varying from 1,0 to 5,0eV to H_2 and 4,0 to 50,0eV for H_2O . The molecule in fact of interest in this work is the biomolecule of the formic acid $HCOOH$ (CH_2O_2), because recent discoveries of Sanches *et al* [49, 50] they verified that there is destruction of DNA in biomolecules due to the electrons incidence with low energy. Due this verification increased the interest significantly for those types of molecules and particularly to the molecule of $HCOOH$ serves as prelude for futures studies in other more complex biomolecules. As the molecule $HCOOH$ possesses little symmetry she satisfies the objective of this work, because MCF was developed for molecules without or with little symmetry. They are obtained the differential cross sections (DCS), the integral cross sections (ICS) and the momentum transfer cross sections (MTCS) and is compared with data presents in the literature for incident energy of 1,8 eV to 50,0 eV.

- [1] Faisal, F. H.; J. Phys B, 3, 636, (1970)
- [2] Czyzak, S. J., Aller, L. H. e Leckrone, D.; J. Astrophys, 157, 1225, (1969)
- [3] Dalgarno, A., e McCray, R. A.; Annu. Rev. Astron. Astrophys, 10, 375, (1972)
- [4] Demaria, A. J.;Proc. IEEE, 61, 731, (1973)
- [5] Horacek, J., e Sasakawa, T.; Phys. Rev, 28, 2151 (1983)
- [6] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [7] Padial, N. T. e Norcross, D. W.; Phys. Rev. A, 29, 1742 (1984)
- [8] Natalense, A. P. P.; Tese de Doutorado, Unicamp (1997)
- [9] Hara,S.; J. Phys. Soc. Jpn., 22, 710
- [10] Riley, M. E., e Truhlar, D. G.; J. Chem. Phys, 63, 2182 (1975)
- [11] Furness, J. B., e McCarthy, I. E.; J. Phys. B, 6, 2280 (1973)
- [12] Lewis, B. R., Furness, J. B., e Tuebner, P. J. O.; J. Phys. B, 1, 1083 (1974)
- [13] Bransden, B. H., e Joachain, C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [14] Rescigno, N. T., McCurdy, C. W. e Mckoy, V.; J. Phys. B., 7, 2396 (1974)
- [15] Shimamura, I., e Takayanagi, K.; Electron-molecule collisions, plenum press, New York and London 1984
- [16] Finn, T. G. e Doering, J. P.; J. Chem. Phys., 63, 4399 (1975)
- [17] Bromberg, J. P.; J. Chem. Phys., 50, 3906 (1969)
- [18] Onda, K.; Sci. Univ. Tokyo. Rep., 36, 343 (1971)
- [19] Slater, J. C.; Phys. Rev., 81, 385 (1951)
- [20] Slater, J. C.; Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill, New York 1960
- [21] Sham, L. J. e Kohn, W.; Phys. Rev., 145, 561 (1966)
- [22] Yonei, K.; J. Phys. Soc. Japan 22, 1127 (1967)
- [23] Liberman, D. A.; Phys. Rev., 171, 1 (1968)
- [24] Slater, J. C., Wilson, T. M. e Wood, J. H.; Phys. Rev., 179, 28 (1969)
- [25] Levine, I. N.; Quantum Chemistry, Allyn and Bocon, Boston 1970

- [26] Joachain, C. J.; Quantum Collision Theory, north-holland 1987
- [27] Bransden, B. H. e Joachain. C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [28] Itikawa, Y. e Mason, N.; J. Phys. Chem. Ref. Data 34, 1 (2005)
- [29] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. e Buckman, S.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37 625 (2004)
- [30] Shyn, T. W. e Cho, S. Y.; Phys. Rev. A 36 5138 (1987)
- [31] Johnstone, W. M. e Newell, W. R.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24 3633 (1991)
- [32] Danjo, A. e Nishimura, H.; J. Phys. Soc. Japan 54 1224 (1985)
- [33] Rescigno, T. N. e Lengsfeld, B. H.; Z. Phys. D 24 117 (1992)
- [34] Okamoto, Y., Onda, K. e Itikawa, Y.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 745 (1993)
- [35] Gianturco, F. A., Meloni, S., Paoletti, P., Lucchese, R. R. e Sanna, N.; J. Chem. Phys. 108 4002 (1998)
- [36] Varella, M. T., Bettega, M., Lima, M. e Ferreira, L.; J. Chem. Phys. 111 6396 (1999)
- [37] Boudaffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanche, L., Science 287, 1658 (2000)
- [38] Folkard, M., Prise, K. M., Brocklehurst, B. e Michael, B. D.; J. Phys. B 32, 2753 (1999)
- [39] Machado, L. E., Mu-Tao, L., Brescansin, M., Lima, M. A. P. e Mckoy, V.; J. Phys. B. 28, 467 (1995)
- [40] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. and Buckman, S. J.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 625 (2004)
- [41] Brunger, M. J., Buckman, S. J., Newman, D. S. e Alle, D. T.; J. Phys. B 24, 1435 (1991)
- [42] Furst, J., Mahgerefteh, M. e Golden, D. E; Phys. Rev. A 30, 2256 (1984)
- [43] Shyn, T. W. e Sharp W. E.; Phys. Rev. A 24, 1734 (1981)
- [44] Szabo, A. e Ostlund, N. S.; Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc. New York 1996
- [45] Ashok, J. e Baluja, K. L.; Phys. Rev. A 45 202 (1991)
- [46] Morrison, M. A. e Collins, L. A.; Phys. Rev. A 23 127 (1980)
- [47] Waite, J. H., Cravens, T. E., Atreya, S. K., Kozyra, J. e Nagy, A. F.;EOS Trans. Am. Geophys. Union 61, 1024 (1980)
- [48] Trevisan, C. S., Orel, A. E. e Rescigno, T. N.; Phys. Rev. A 74, 042716 (2006)

- [49] Sanches, L.; Eur. Phys. J.D 35, 367 (2005)
- [50] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanches, L.; Science 287, 1658 (2000)
- [51] Ellder, J.; Astrophys. J. 242, L93 (1980)
- [52] Irvive, W. M.; Astrophys. J. 342, 871 (1989)
- [53] Vizcaino, V., Jelisavcic, M., Sullivan J. P. e Buckman, S. J.; New J. Phys. 8, 85 (2006)
- [54] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; New J. Phys. 6, 66 (2004)
- [55] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; Eur. Phys. J. D 39, 399 (2006)
- [56] Rescigno, T. N., Trevisan, C. S. e Orel, A. E.; Phys. Rev. Lett. 96, 213201 (2006)
- [57] Dunning, T. H.; J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970)
- [58] Hocking, W. H.; Z. Naturforsch A 31, 1113 (1976)
- [59] Allan, M.; J. Phys. B 39 (2006)
- [60] Vinodkumar, M., Joshipura, K. N., Limbachiya, C. e Mason, N.; Phys. Rev. A 74, 022721 (2006)
- [61] Massey, H. S. W.; Proc. Cambridge Philos. Soc. 28, 99 (1931)
- [62] Garrett, W. R.; Phys. Rev. A 4, 2229 (1971)
- [63] Garrett, W. R.; Mol. Phys. 24, 465 (1972)
- [64] Itikawa, Y.; Phys. Rep. 46, 117 (1978)
- [65] Faisal, F. H. M.; J. Phys. B 3, 636 (1970)
- [66] Faisal, F. H. M. e Temkin, A.; Phys. Rev. Lett. 28, 203 (1972)
- [67] Marriott, R.; Proc. R. Soc. London 72, 121 (1958)
- [68] Omidvar, K.; Phys. Rev. A 133, 970 (1970)
- [69] Smith, K., Henry, R. J. W. e Burke, P. G.; Phys. Rev. 147, 21 (1966)
- [70] Fano, U.; Comments At. Mol. Phys. 1, 140 (1970)

Sumário

1	Introdução	9
2	Teoria do Espalhamento	15
2.1	Conceituação do Espalhamento	15
2.2	Seção de Choque	17
2.3	Descrição analítica do espalhamento	19
2.4	Método das ondas parciais	22
2.5	Equação integral de espalhamento	24
2.6	Aproximação de Born	27
2.7	Potencial de interação	28
2.8	Interação de longo-alcance	28
2.9	Interação de curto-alcance	33
2.9.1	Potencial modelo “gás de elétrons livre de Hara”	35
2.9.2	Potencial modelo ”semi-clássico”	37
2.10	Potencial estático	40
3	Estudo do alvo	43
3.1	Descrição do alvo	43

3.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	44
3.3	A aproximação SCF (Campo Auto Consistente)	46
3.4	Método de Hartree-Fock para moléculas	48
3.5	Equações de Roothaan	50
3.5.1	Funções de base	51
3.5.2	Expansão em centro único	55
4	Método das Frações Continuadas (MCF)	56
4.1	Considerações preliminares	56
4.2	Teoria para mono-canal	57
4.3	Processo iterativo	61
4.4	Propriedades do MCF	63
5	Informações Computacionais	66
5.1	Considerações Preliminares	66
5.2	O programa STP3D	67
5.3	O programa BES3D	69
5.4	O programa POLARIZ	71
5.5	O programa FEG	73
5.6	O programa SEMI	74
5.7	O programa MCFMOD	75
5.8	O programa XSEC3D	80
5.9	O programa XSECBORN	82
6	Aplicações e resultados	84
6.1	A Molécula de Hidrogênio H_2	86
6.1.1	Considerações Preliminares	86

6.1.2	Resultados e discussões	88
6.2	A molécula da Água H_2O	100
6.2.1	Considerações preliminares	100
6.2.2	Resultados e discussões	104
6.3	Ácido Fórmico $CH_2O_2(HCOOH)$	113
6.3.1	Considerações Preliminares	113
6.3.2	Resultados e discussões	117
7	Conclusões e perspectivas	130
A	Deduções matemáticas para o MCF	135
B	Potencial de troca modelo semi-clássico (SEMI)	153

Lista de Figuras

2.1	Experimento de colisão envolvendo partículas incidentes e o alvo. Os dois detectores medem as partículas espalhadas sobre os ângulos θ_1 e θ_2	16
2.2	Fluxo do feixe incidente Φ_A sofrendo uma influência de um potencial. O detector mede o número de partículas espalhadas dn por unidade de tempo em um ângulo sólido $d\Omega$	19
3.1	Representa uma molécula diatômica, sendo d a distância de equilíbrio e a a amplitude de vibração. Observa-se que $d \gg a$	46
5.1	Organograma do processo iterativo MCFMOD	80
6.1	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 1,0 eV	92
6.2	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 1,50 eV	93

6.3	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 2,0 eV	94
6.4	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 3,0 eV	95
6.5	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 5,0 eV	96
6.6	Seção de choque integral para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2)	98
6.7	Seção de choque de momento transferido para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) .	99
6.8	Molécula da água H_2O	101
6.9	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 4,0eV	107
6.10	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 6,0eV	108
6.11	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 8,0eV	109

6.12	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de $50,0eV$	110
6.13	Seção de choque integral para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de água (H_2O).	112
6.14	Molécula do ácido fórmico	116
6.15	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $1,8eV$	121
6.16	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $5,0eV$	122
6.17	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $10,0eV$	123
6.18	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $15,0eV$	124
6.19	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $30,0eV$	125
6.20	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron- molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $50,0eV$	126

6.21	Seção de choque integral para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$).	128
6.22	Seção de choque de momento transferido para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$).	129
7.1	Gráfico do tempo computacional versus o l máximo da expansão das ondas parciais para a molécula de H_2	132

Lista de Tabelas

3.1	Simetrias das funções tipo gaussianas	54
6.1	Funções de base gaussiana para a molécula de H_2	88
6.2	Geometria Otimizada para o estado fundamental da molécula de hidrogênio H_2	88
6.3	Geometria experimental para o estado fundamental da água H_2O	102
6.4	Funções de base gaussiana para a molécula de H_2O	103
6.5	Funções de base gaussiana para a molécula de $HCOOH$. . .	115
6.6	Geometria Otimizada para o estado fundamental do ácido fórmico.	116

Capítulo 1

Introdução

Atualmente há um enorme interesse por processos de impacto eletrônico em átomos e moléculas, pois para os Físicos e Químicos não basta estudar apenas sistemas isolados, visto que na natureza raramente os encontram e, portanto a interação é uma característica presente e cabe aos pesquisadores que procuram elucidar os fenômenos naturais levá-la em consideração em seus estudos. Particularmente, na física há um interesse proeminente em espalhamento de elétrons por moléculas, pois através dos espalhamentos buscam-se as leis presentes no processo físico mediante a sondagem do comportamento da molécula alvo e do elétron projétil. As informações do espalhamento são obtidas analisando as especificidades do elétron emergente e através das mudanças internas ocorridas na molécula. A física desenvolveu uma grandeza física para quantificar o espalhamento, o nome dessa grandeza física estará presente em todo este trabalho e terá a unidade de "área" estando sempre associada ao espalhamento, seu nome é: **seção de choque**.

Através da seção de choque obtêm-se informações sobre as estruturas

internas do alvo (molécula) veladas inicialmente pela natureza, que devido ao processo de espalhamento ficam mais visíveis aos olhos do pesquisador.

Para algumas áreas as seções de choque são imprescindíveis, no qual se destacam:

- FÍSICA DO PLASMA [1] A seção de choque se faz necessária para caracterizar o estado do plasma, pois colisões entre átomos e moléculas podem desencadear processos químicos como polimerização, nitretação e outros;
- ASTROFÍSICA [2, 3] A seção de choque se faz necessária para identificar estados rotacionais e a emissão de linhas espectrais de moléculas interestelares geradas por espalhamentos inelásticos de elétrons nas moléculas.
- LASER [4] A seção de choque é essencial para otimização dos lasers, pois saber como, quando e o quê gera excitações eletrônicas vibracionais e rotacionais das moléculas do sistema, é de extrema necessidade para aumentar a eficiência da emissão.

O estudo do espalhamento elétron-molécula desenvolvido neste trabalho consiste em utilizar o Método das Frações Continuadas (MCF) para calcular a matriz de reatância R e consequentemente as seções de choque. A teoria do Método das Frações Continuadas (MCF) para o espalhamento foi proposto e desenvolvido por J. Horacek e T. Sasakawa [5], eles propuseram um potencial enfraquecido para a interação elétron-molécula de modo a escrever a matriz de reatância R na forma do método numérico conhecido como método das frações contínuas [6, 7] e com base neste trabalho desenvolveu-se

um código computacional para obter a matriz R . Esse pacote recebeu o nome de MCF3D e foi desenvolvido pelo grupo de física atômica e molecular da Universidade Federal de São Carlos - UFScar e da UNICAMP liderado pelos professores Luis Eugênio Machado, Lee Mu Tao e Luiz Marcos Brescansin juntamente com seus alunos da pós graduação no qual destacam-se Evandro Marcos Saidel Ribeiro, Edmar Nascimento e Khaio Tibério Mason.

O pacote computacional MCF3D foi desenvolvido com o intuito de calcular a seção de choque de espalhamentos elétron-molécula para moléculas de qualquer simetria. No entanto devido a generalização, à moléculas de qualquer simetria, encontrou-se dificuldades físicas no cálculo, pois demandava um grande esforço computacional devido basicamente à dois motivos:

1. Ao considerar moléculas com pouca ou sem simetria o MCF3D calcula todos os acoplamentos de momento angular do elétron incidente com a molécula embora muitos desses sejam pequenos ou nulos.
2. O potencial de troca levado em consideração nos cálculos é o potencial de troca efetivo, conhecido como "exato". Este potencial de troca requer a troca da função de onda do elétron incidente com todos os orbitais moleculares e se a molécula possui um número razoável de elétrons isso se torna computacionalmente inviável.

A primeira dificuldade pode ser amenizada ao se incluir técnicas numéricas como "matrizes esparsas" [8], no entanto qualquer tentativa de inclusão de simetria é descartada, pois o objetivo do MCF3D é calcular moléculas sem simetria. Embora no estágio atual se esteja utilizando moléculas com simetria definida, a posteriori, espera-se estudar moléculas mais complexas com

baixa ou sem simetria.

A segunda dificuldade foi o escopo desse trabalho, pois a inclusão de potenciais modelos de troca locais diminuiu bastante o tempo computacional, no entanto como esses potenciais são modelos tem-se que escolher um que se adapte da melhor forma a estrutura do MCF3D. Neste trabalho incluiu-se dois potenciais modelos, o modelo gás de elétrons de Hara (FEG) e o modelo semi-clássico (SEMI). O pacote MCF3D no qual foram incluídos os potenciais modelos de troca já dispunha de um potencial modelo de Padial e Norcross [9] para incluir efeitos de polarização e correlação. Este potencial modelo de polarização-correlação foi incluído por Evandro Marcos Saidel Ribeiro em seu trabalho de pós-doutoramento [10] [11]. Um passo preliminar à obtenção da seção de choque consiste em obter os orbitais moleculares da molécula alvo. Para isso inicia-se com uma pesquisa bibliográfica sobre as funções de base para cada átomo que compõem a molécula alvo. De posse dessas funções de base obtêm-se os orbitais moleculares (MOs) usando um programa chamado GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic-Structure System) [12]. Com os orbitais moleculares inicia-se o uso propriamente dito do pacote MCF3D. Para entender o esquema de execução do cálculo separa-se o pacote MCF3D nos programas que o formam, no qual são: STP3D, BES3D, POLARIZ, FEG ou SEMI, MCFMOD e XSEC3D.

O STP3D possui três funções básicas:

1. Montar uma grade radial onde serão executados todos os cálculos,
2. Expandir os orbitais moleculares fornecidos pelo GAMESS em harmônicos esféricos. Esta expansão é feita, pois os orbitais moleculares fornecidos pelo GAMESS são os coeficientes de uma expansão em termos da

função de base gaussiana cartesiana.

3. E calcular o potencial estático expandido em harmônicos esféricos.

O BES3D calcula as funções de Riccati-Bessel e Riccati-Neumann para descrever a função de onda de ordem zero (partícula livre) e a função de Green e utiliza a grade radial fornecida pelo STP3D.

O POLARIZ calcula o potencial modelo de polarização-correlação de Padial e Norcross [9] e requer os orbitais moleculares MOs expandidos em harmônicos esféricos e da grade radial fornecidos pelo STP3D.

O FEG ou SEMI inclui-se os potenciais de troca modelo, o FEG (Modelo de gás de elétrons de Hara) [13] e ou SEMI (Modelo semi-clássico) [14, 15, 16]. Para obter esses potenciais modelos se faz uso da grade radial gerada e dos orbitais moleculares MOs expandidos em harmônicos esféricos gerados pelo STP3D.

O MCFMOD calcula a matriz de reatância R . Para calcular a matriz de reatância o MCFMOD faz uso dos orbitais moleculares expandidos em harmônicos esféricos e da grade radial fornecida pelo STP3D, das funções de Riccati-Bessel e Riccati-Neumann fornecidos pelo BES3D e dos potenciais modelos fornecidos pelo POLARIZ, SEMI ou FEG.

O XSEC3D calcula a partir da matriz R gerada no MCF3D a matriz T e conseqüentemente as seções de choque integral (ICS), as seções de choque de momento transferido (MTCS) e as seções de choque diferenciais (DCS).

O XSECBORN Usa a matriz R gerada no MCFMOD para calcular a matriz T completada com Born "Born-closure" obtendo conseqüentemente as seções de choque integral (ICS), as seções de choque de momento transferido (MTCS) e as seções de choque diferenciais (DCS).

Este trabalho é segmentado em capítulos onde seus conteúdos são abordados de forma sucinta de modo a proporcionar ao leitor um entendimento do assunto.

O segundo capítulo apresenta o formalismo da mecânica quântica para descrever os fenômenos envolvidos no espalhamento. Explicita as equações e aproximações gerais para o problema de espalhamento e define o conceito de seção de choque. Enuncia e aborda as interações presentes no processo de espalhamento.

O terceiro capítulo apresenta a teoria para o estudo do alvo. Enuncia as aproximações necessárias para descrever os orbitais moleculares MOs e as funções de base usadas para obtê-las.

O quarto capítulo apresenta a teoria do Método das Frações Continuadas (MCF), o processo iterativo empregado e as propriedades para obter a matriz de reatância R .

O quinto capítulo apresenta as informações computacionais presentes em cada etapa do cálculo, suas expansões e seus acoplamentos.

E finalmente o sexto e último capítulo apresenta os resultados e aplicações onde se compara os resultados deste trabalho com os dados experimentais da literatura.

Capítulo 2

Teoria do Espalhamento

2.1 Conceituação do Espalhamento

Grande parte do conhecimento das forças de interações em átomos e moléculas deve-se aos experimentos de espalhamento. O processo de espalhamento consiste em uma colisão controlada no qual se bombardeia um alvo (átomo ou molécula) por partículas usadas como projéteis (elétrons, prótons, ...). As partículas espalhadas pelo alvo são subsequentemente detectadas por um dispositivo e analisadas em função do ângulo de espalhamento ou em termos da diferença de energia das partículas espalhadas.

Espalhamento *elástico* e *inelástico* são colisões onde as partículas participantes permanecem as mesmas depois da colisão diferenciando apenas quanto a conservação da energia cinética, pois na elástica se conserva enquanto na inelástica não. Em algumas colisões as partículas iniciais diferem-se das finais e a estas colisões denomina-se *reações*.

Em muitos experimentos físicos o procedimento adotado, consiste em di-

recionar um feixe de partículas (1) em um alvo (2) e estudar o resultado da colisão através do número de partículas contadas pelo detector em função do ângulo de espalhamento (figura 2.1).

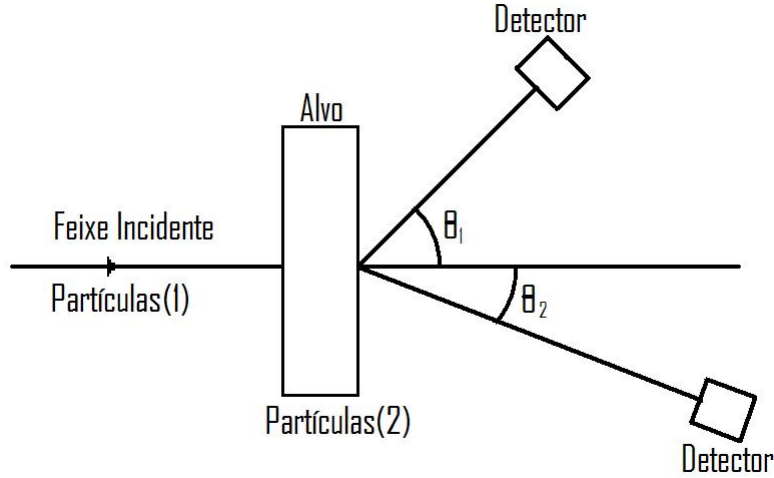


Figura 2.1: Experimento de colisão envolvendo partículas incidentes e o alvo. Os dois detectores medem as partículas espalhadas sobre os ângulos θ_1 e θ_2 .

Embora, o alvo seja formado por vários entes espalhadores, a título de simplificação matemática considerar-se-á que a distância entre as partículas seja grande o suficiente de modo que se reduza o problema a uma colisão de dois corpos; um alvo e um projétil.

Segundo uma análise da disposição do sistema final o processo de espalhamento pode ser classificado por

1. Espalhamento elástico: As partículas A e B não alteram suas estruturas internas, isto é, não altera seus estados quânticos.

$$A + B \rightarrow A + B$$

2. Espalhamento Inelástico: As partículas A e B sofrem uma alteração no estado quântico interno,

$$A + B \rightarrow A' + B$$

$$A + B \rightarrow A + B'$$

$$A + B \rightarrow A' + B'$$

onde A' e B' representam esses novos estados internos.

3. Reação: As partículas A e B resultam em novos sistemas,

$$A + B \rightarrow C + D$$

4. Captura: Os sistemas A e B reduzissem a uma única partícula,

$$A + B \rightarrow C$$

2.2 Seção de Choque

O processo de espalhamento por ser uma colisão controlada e de extrema importância nos estudos subatômicos deve ser mensurável por uma grandeza física. A grandeza física relacionada ao espalhamento é denominada de seção de choque e usualmente é tipificada pela letra σ que possui unidade de área [30].

Define-se seção de choque como a razão do número de partículas espalhadas, para um dado fluxo de partículas incidentes no alvo [31].

Para estudar o espalhamento usa-se alguns artifícios para simplificar os cálculos, pois num processo de colisão real, envolvem-se muitos corpos, tornando matematicamente inviáveis qualquer análise matemática, portanto

vincula-se o estudo a uma colisão hipotética de duas partículas com os seguintes requerimentos:

1. Que o feixe incidente seja aproximadamente monoenergético;
2. Que o fluxo incidente seja suficientemente pequeno para que não haja interferência entre as partículas constituintes;
3. Que as partículas que compõem o alvo estejam satisfatoriamente afastadas, de tal forma, que as colisões sejam binárias: alvo-projétil.

Admitindo que n_B seja o número de ‘centros espalhadores’ ou ‘alvos’, Φ_A o fluxo paralelo de partículas incidentes por unidade de área e por unidade de tempo (figura 2.2), o número de partículas incidentes que emerge por unidade de tempo em um ângulo sólido $d\Omega$ será dado por

$$dN = \Phi_A n_B \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (2.1)$$

onde $\sigma(\theta, \phi)$ comporta-se como uma constante de proporcionalidade chamada *seção de choque de espalhamento diferencial*. Integrando a seção de choque de espalhamento diferencial para todos os ângulos, isto é, $\sigma_T = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega$ obtêm-se [30]

$$N_T = \Phi_A n_B \sigma_T \quad (2.2)$$

onde σ_T é a *seção de choque de espalhamento total*.

Considerando que o centro espalhador se mantenha fixo, a definição (2.1) será válida para ambos os sistemas de coordenadas, de ‘laboratório (LF)’ e o ‘de corpo (LB)’. Devido a massa do alvo ser muito maior que a do projétil pode-se, portanto desprezar qualquer recuo do alvo, isto é, considerar-se-á o

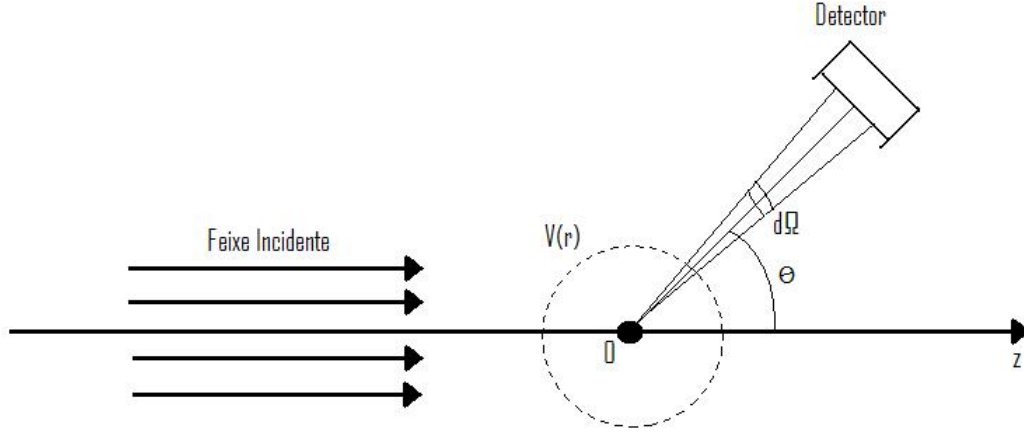


Figura 2.2: Fluxo do feixe incidente Φ_A sofrendo uma influência de um potencial. O detector mede o número de partículas espalhadas dn por unidade de tempo em um ângulo sólido $d\Omega$.

centro de massa do sistema projétil-alvo parado. O conceito de seção de choque (2.1) é geral, isto é, não é limitado apenas ao caso de espalhamento elástico e inelástico, é válido também para a seção de choque de reação.

2.3 Descrição analítica do espalhamento

Para descrever e estudar um espalhamento quântico elétron-molécula necessita-se identificar o potencial que o elétron (projétil) sente ao se aproximar da molécula (alvo). Nesse trabalho vincula-se que o potencial de interação vá rapidamente a zero quando a distância tende ao infinito $V(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. Para obter a função de onda que descreve essa situação física resolve-se a

equação de Schrödinger com o referido potencial

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.3)$$

onde

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.4)$$

e

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \quad (2.5)$$

e $\psi(\vec{r})$ será a solução independente do tempo para um elétron de massa m espalhada pelo potencial $V(\vec{r})$. Vale ressaltar que considera-se a molécula (alvo) com uma massa infinitamente maior que a massa do elétron incidente, portanto separa-se a equação de Schrödinger em duas partes, uma referente ao centro de massa que se mantém basicamente imóvel e a outra referente ao movimento do elétron presenciando um potencial de interação aproximadamente central.

A forma da solução assintótica da equação(2.3) para distâncias grandes, isto é, no ponto onde presumivelmente será instalado o detector, é dada por,

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \left[\sum_l (2l+1) \frac{S_l(k) - 1}{2ik} P_l(\cos \theta) \right] \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (2.6)$$

onde $S_l(k)$ é uma função que depende do potencial. Para simplificar a notação denotar-se-á o termo entre colchetes como *amplitude de espalhamento* $f(\theta)$. Nesta descrição desprezou-se o efeito de spin, para simplificar o formalismo físico.

Na ausência de forças dissipativas agindo no sistema pode-se afirmar que haverá conservação da “densidade de corrente de probabilidade” na equação da continuidade, que é dado por

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

onde $\vec{j}(\vec{r})$ é a densidade de corrente de probabilidade, expressa pela relação

$$\vec{j}(\vec{r}) = \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{mi} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}) \right\} \quad (2.8)$$

no qual $\rho = |\psi|^2$ é a densidade de probabilidade. Para o caso estacionário, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ e a equação (2.7) fica

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.9)$$

Chamando \vec{j}_i a “densidade de probabilidade inicial” e substituindo-a pela onda plana incidente $\exp(ikz)$ associada ao elétron (projétil) dirigida ao longo do eixo z no sentido positivo na equação(2.9), obtêm-se o módulo dado por

$$|\vec{j}_i| = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.10)$$

para obter \vec{j}_e correspondente a densidade de corrente de probabilidade final ou espalhada, substitui-se a onda espalhada $f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r}$ obtendo-se os seguintes valores para as componentes r e θ

$$(\vec{j}_e)_r = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r^2} |f(\theta)|^2 \quad (2.11)$$

$$(\vec{j}_e)_\theta = \frac{\hbar}{m} \frac{1}{r^3} \text{Re} \left[\frac{1}{i} f^*(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f(\theta) \right] \quad (2.12)$$

para r grande $(\vec{j}_e)_\theta$ é desprezível comparado com $(\vec{j}_e)_r$ e a corrente espalhada na região assintótica é praticamente radial.

É natural notar que existe uma relação entre o fluxo incidente Φ_A (número de partículas no feixe incidente que atravessa uma unidade de superfície por unidade de tempo, perpendicular ao eixo z (sistema de laboratório)) com o

vetor densidade de corrente de probabilidade \vec{j}_i , esta relação é expressa a menos de uma constante, por

$$\Phi_A = C |\vec{j}_i| \quad (2.13)$$

Similarmente o número de partículas captadas pelo detector por unidade de tempo será proporcional ao fluxo \vec{j}_e pela superfície $d\vec{S}$, expressa por

$$dN = C \vec{j}_e d\vec{S} = C \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 d\Omega \quad (2.14)$$

onde $d\Omega$ representa o ângulo sólido. Observa-se que dN é independente de r para r grande. Das equações (2.1), (2.13) e (2.14), conclui-se que

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad (2.15)$$

onde a *seção de choque diferencial* $\sigma(\theta)$ é dada pelo módulo quadrado da amplitude de espalhamento.

2.4 Método das ondas parciais

Para um potencial central $V(r)$, isto é, dependente apenas da distância relativa, o momento angular \vec{L}^2 e L_z são constante do movimento, logo para cada estado estacionário, existe um valor do momento angular bem definido, gerando autoestados comuns aos operadores

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = 0 \quad (2.16)$$

Para cada estado associa-se uma função de onda na qual se denomina *ondas parciais* $\psi_{k,l,m}(\vec{r})$. Os autovalores correspondentes a H , \vec{L}^2 e L_z são

respectivamente, $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $l(l+1)$ e $m\hbar$. A dependência angular será expressa em termos dos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ e o potencial $V(r)$ influenciará apenas a parte radial. Em outras palavras, o hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \quad (2.17)$$

como o momento angular será conservado e realizar-se-á a seguinte expansão

$$\psi(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k, r) R_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.18)$$

os harmônicos esféricos são auto-estados do momento angular e os coeficientes c_{lm} são determinados pelas condições de contorno. Substituindo a equação(2.18) na equação de Schrödinger, obtém-se

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0 \quad (2.19)$$

onde $U = \frac{2mV}{\hbar^2}$ é o potencial reduzido e $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$.

No caso da partícula livre, substitui-se $U(r) = 0$ na equação(2.19), obtendo como solução

$$u_l(k, r) = A_l(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2}\pi l \right] \quad (2.20)$$

Considerando que o comportamento de um potencial dentro de uma região ‘a’ é significativo e fora é desprezível, para r grande pode-se desprezar na equação(2.19) o termo $U(r)$ e $\frac{l(l+1)}{r^2}$ chegando à forma da onda plana, mais precisamente

$$u_l(k, r)_{r \rightarrow \infty} = A_l(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta(k) \right] \quad (2.21)$$

Quando a onda incidente interage com o potencial $V(r)$ a onda emergente terá além da diferença de fase $\frac{1}{2}\pi l$ mais um termo devido ao potencial δ_l , que carrega informações sobre a seção de choque.

Usando a função de onda espalhada assintótica da equação(2.18), obtém-se a seguinte relação para a amplitude de espalhamento $f(k, \theta)$,

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (2.22)$$

onde $a_l(k)$ é a *amplitude da onda parcial* dada pela expressão

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} [\exp(2i\delta_l) - 1] = \frac{1}{2ik} [S_l(k) - 1] \quad (2.23)$$

retornando a equação(2.15) obtém-se para a *seção de choque elástica*, dada por

$$\sigma_l^{el}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin(\delta_l(k))^2 \quad (2.24)$$

O método das ondas parciais é importante, mas tem suas limitações. Não pode ser um número muito grande de ondas parciais $l < ka$, pois quanto mais ondas parciais tiverem, maior terá que ser a energia cinética fornecida para o feixe incidente vencer a barreira centrífuga e sondar o núcleo de forma satisfatória, porém se aumentar muito a energia cinética do feixe incidente, perde-se informações do alvo.

2.5 Equação integral de espalhamento

Na seção (2.3) obteve-se a função de onda de espalhamento do elétron de massa m a partir da solução da equação de Schrödinger satisfazendo as condições assintóticas. Existe também uma maneira de se obter a função

de onda de espalhamento através da solução de uma equação integral, que será capaz de fornecer a função de onda de espalhamento, para um elétron, em termos de uma expansão de V (ou U) cujas correções são feitas usando a aproximação de Born [31], para isso reescreve-se a equação de Schrödinger da forma

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2\right] \psi(k, \vec{r}) = U(\vec{r}) \psi(k, \vec{r}) \quad (2.25)$$

onde o termo do lado esquerdo é a parte homogênea. A solução desta equação é uma combinação linear das soluções homogêneas e não homogêneas, dadas por

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.26)$$

onde $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green da partícula livre expressa por

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.27)$$

observe que aparece o símbolo (+), no qual representa a solução fisicamente aceitável correspondendo ao termo de onda que se propaga. Substituindo na equação(2.26) a equação(2.27), têm-se

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.28)$$

onde esta é a equação de **Lippmann-Schwinger**.

A equação de Lippmann-Schwinger satisfaz o comportamento assintótico (2.6) e como o primeiro termo já está na forma requerida, a atenção será dada apenas ao segundo termo, no qual denotar-se-á por \vec{J}

$$\vec{J} = \int \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.29)$$

Comparando a equação(2.29) com a equação(2.6) tira-se a seguinte relação

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.30)$$

onde o vetor de onda final é dado por $\vec{k}_f = k\hat{r}$.

Definindo T_{fi} como a '*matriz de elementos de transição*',

$$T_{fi} = \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.31)$$

Têm-se

$$f = -2\pi^2 T_{fi} \quad (2.32)$$

portanto a *seção de choque diferencial* $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = |f|^2$, é igual a

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{i \rightarrow f} = 4\pi^4 |T_{fi}|^2 \quad (2.33)$$

Reescrevendo a equação(2.28) de Lippmann-Schwinger como

$$\psi_{\vec{k}_i} = \phi_{\vec{k}_i} + \psi_{sc}^{(+)}(\vec{r}) \quad (2.34)$$

tem-se que a onda espalhada representada por $\psi_{sc}^{(+)}$ satisfaz a equação não homogênea

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi_{sc}^{(+)}(\vec{r}) = U(\vec{r}) \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

obtendo-se então a ***solução compacta de Lippmann-Schwinger***,

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.36)$$

onde a relação de $G_0^{(+)}$ com $G^{(+)}$

$$G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}'') U(\vec{r}'') G^{(+)}(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}'' \quad (2.37)$$

logo, usando a equação(2.36) reescreve-se a representação integral da amplitude de espalhamento (2.30), por

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{\vec{k}_f} | U + U G^{(+)} U | \phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.38)$$

2.6 Aproximação de Born

A aproximação de Born consiste numa expansão do tipo perturbativa da função de onda sobre o potencial de interação, denominada Expansão de Born [60].

A expansão de Born inicia admitindo a onda plana $\phi_{\vec{k}} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i\vec{r})$ como uma aproximação de ordem zero, obtendo-se a seguinte sequência

$$\psi_n(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{n-1}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.39)$$

onde a função de Green é dada por (2.27). Reescrevendo a função ψ_n na forma compacta, têm-se

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{m=0}^n \phi_m(\vec{r}) \quad (2.40)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi_m(\vec{r}) &= \int K_m(\vec{r}, \vec{r}') \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad \text{para} \\ K_0 &= 1 \\ K_1 &= G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \\ K_2 &= G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \\ &\vdots \end{aligned}$$

onde admite-se e espera-se que a sequência (2.40) convirja para a solução exata quando $n \rightarrow \infty$ na equação (2.39). Para obter a amplitude de espalhamento, basta substituir a equação(2.40) na equação(2.30), ficando

$$f = -\frac{1}{4\pi} \left\langle \exp(-i\vec{k}_f\vec{r}) \left| U + UG_0^{(+)}U + UG_0^{(+)}UG_0^{(+)}U + \dots \right| \exp(i\vec{k}_i\vec{r}) \right\rangle \quad (2.41)$$

2.7 Potencial de interação

Para obter a seção de choque exata é necessário calcular a equação de Schrödinger com o potencial de interação 'exato' pertinente ao problema. Como não é possível resolvê-la exatamente é consenso definir primeiro o nível de aproximação no qual se deseja. É habitual fazer uma decomposição da interação elétron-molécula em três partes:

1. Interação estática
2. Efeito de troca
3. Efeito de polarização

A ***interação estática*** consiste na interação eletrostática entre o elétron incidente e a distribuição de carga da molécula (núcleos e elétrons). O ***efeito de troca*** é devido a indistinguibilidade do elétron incidente com os elétrons moleculares e o ***efeito de polarização*** surge da deformação da carga molecular quando o elétron se aproxima.

2.8 Interação de longo-alcance

A molécula não perturbada produz para distâncias fora das dimensões moleculares um campo elétrico estático caracterizado pelos momentos de multipólos da molécula. Por exemplo, se a molécula estiver em um estado ionizado, sem os elétrons sua carga líquida será Ze , então a interação de Coulomb tem grandes efeitos no elétron incidente a grande distância, embora esta interação não induza qualquer processo inelástico. Se a molécula é

neutra, mas tem momento de dipolo permanente D esta interação pode ser significativa, conforme a precisão requerida para os resultados, assim como as interações de quadrupolos Q que geralmente são fracos. Essas interações dependem da orientação molecular relativa à direção do elétron incidente. Esta dependência da direção do elétron incidente faz surgir torques na molécula ocasionando possíveis transições rotacionais e como os momentos D e Q dependem da distância internuclear dentro da molécula acarretam também transições vibracionais.

A interação estática é dada em termos da distribuição de carga $\rho(\vec{r})$ dentro da molécula, expressa por

$$V_{estatico} = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.42)$$

onde $-e$ é carga e \vec{r} é o vetor posição para o elétron incidente. A distribuição de carga $\rho(\vec{r}')$ inclui as cargas do núcleo (representado por funções delta) assim como as distribuições contínuas dos elétrons moleculares. Como a distribuição de carga molecular está delimitada na região circuncidando a molécula a contribuição da integral (2.42) para $(\vec{r}' > \vec{r})$ pode ser desprezada, portanto é possível expandir o termo $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$, obtendo

$$\begin{aligned} V_{estatico}(\vec{r}) &= -e \sum_{n=0}^{\infty} r^{-n-1} \int \rho(\vec{r}') r'^n P_n(\hat{r}, \hat{r}') d\vec{r}' \\ V_{estatico}(\vec{r}) &= -e \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n r^{-n-1} Y_n^{*m}(\hat{r}) \frac{4\pi}{2n+1} \int \rho(\vec{r}') r'^n Y_n^m(\hat{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.43)$$

onde $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$, $\hat{r}' = \frac{\vec{r}'}{r'}$ são vetores unitários e P_n são os polinômios de Legendre. Para o caso particular de moléculas lineares a distribuição de carga é axialmente simétrica assim se o eixo z for tomado ao longo do eixo molecular \hat{R} , apenas os termos com $m = 0$ sobram [19], ficando

$$V_{estatico}(\vec{r}) = -e \sum_{n=0}^{\infty} r^{-n-1} P_n(\hat{R} \cdot \hat{r}) M_n \quad (2.44)$$

onde M_n são os momentos de multipolos da molécula, dado por

$$M_n = \int \rho(\vec{r}') r'^n P_n(\hat{R} \cdot \hat{r}') d\vec{r}' \quad (2.45)$$

Se o alvo molecular for um íon, sem os elétrons, a carga líquida será $Ze = M_0$. Observa-se que o momento de dipolo $D = M_1$ e o momento de quadrupolo $Q = M_2$ dependem da escolha da origem do sistema de coordenadas, portanto se separa o movimento interno da molécula mantendo o centro de massa fixo, e adota-se o centro de massa molecular como a origem dos vetores \vec{r} e \vec{r}' na equação(2.44). Quando o elétron incidente está longe, apenas os primeiros termos na expansão (2.44) são importantes,

$$V_{estatico}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r} - \frac{De}{r^2} P_1(\hat{R} \cdot \hat{r}) - \frac{Qe}{r^3} P_2(\hat{R} \cdot \hat{r}) \quad (2.46)$$

desde que a parte de troca da interação possa ser totalmente desprezada.

O efeito de polarização expressa a interação do elétron incidente com o momento de dipolo **induzido** na molécula, isto quer dizer que o termo de polarização é decorrente da resposta da nuvem eletrônica molecular com a aproximação do elétron incidente. Quando o elétron está longe da molécula ele gera um campo elétrico aproximadamente uniforme na região onde está a molécula, então se o alvo apresentar simetria¹ esférica o potencial de interação

¹Embora as moléculas não apresentem simetria esférica, pode-se expandir as funções de onda moleculares em centro único para tratar como um átomo com simetria esférica

de polarização é dado por

$$V_{pol}(r) \rightarrow -\frac{\alpha e^2}{2r^4} \quad (2.47)$$

onde α é a polarizabilidade dipolar do alvo e neste caso é um escalar. Mas em muitas moléculas a polarizabilidade é um tensor que depende da orientação da molécula no campo elétrico gerado pelo elétron incidente. Para moléculas lineares a polarizabilidade é maior ao longo do eixo molecular que na direção perpendicular, pois os elétrons da molécula podem mover-se mais facilmente no eixo perpendicular [20]. Neste caso o potencial pode ser escrito por

$$V_{pol}(r) \rightarrow -\frac{\alpha e^2}{2r^4} - \frac{\alpha' e^2}{2r^4} P_2(\hat{R} \cdot \hat{r}) \quad (2.48)$$

onde α e α' são dadas em termos das polarizabilidades paralela $\alpha_{||}$ e α_{\perp} expressas por

$$\alpha = \frac{(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})}{3} \quad (2.49)$$

$$\alpha' = \frac{2(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})}{3} \quad (2.50)$$

O elétron ao se aproximar da molécula, perde a prerrogativa inicial de gerar um campo aproximadamente uniforme, então a expressão(2.48) não é uma boa aproximação e portanto requer-se uso de um potencial de polarização adiabática V_{pol}^{ad} [21, 22] no qual relaciona a diferença, para cada valor fixo de r , entre a energia total do sistema para o caso onde a polarização é induzida e para o caso onde não é. Como a equação(2.48) difere consideravelmente para determinados valores de r é conveniente multiplicá-lo por um fator de corte $f_c(\vec{r})$ expresso frequentemente por

$$f_c(\vec{r}) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{r}{r_c} \right)^6 \right] \quad (2.51)$$

r_c é um parâmetro de ajuste. Infelizmente em tais casos a seção de choque depende sensivelmente de r_c .

Nas situações práticas obtém-se os momentos de multipolos da molécula por uma superposição das autofunções moleculares não perturbadas. Na colisão elétron-molécula a função de onda molecular é frequentemente expandida em termos das autofunções eletrônicas da molécula isolada. Por razões práticas o número de autofunções considerado nos cálculos é sempre limitado, enquanto que os termos de multipolos do alvo são exatamente dados quando o número infinito de estados são incluídos. O somatório estende-se não apenas sobre os estados discretos, mas também sobre os contínuos. Frequentemente a contribuição dos estados contínuos é significativa. Assim a aproximação de *close-coupling* não é suficiente. Para melhorar a teoria, ordens maiores do conjunto de funções de base são escolhidos. Embora não sejam necessariamente autofunções da molécula livre combinada com outros conjuntos de funções de base fornecem excelentes resultados.

Quando a velocidade do elétron incidente é baixa, o potencial de polarização adiabático pode ser usado. Quando a velocidade aumenta a duração da colisão é curta e a nuvem molecular eletrônica não pode ser adiabaticamente deformada. Então se espera que a interação de polarização diminua concomitantemente com o aumento da velocidade. A dependência da velocidade no potencial de polarização é levado em conta no trabalho de *Slater* [23] onde ele assume que uma partícula carregada move-se ao longo de uma linha com velocidade constante v muito distante do alvo molecular. Os estados eletrônicos do alvo são calculados usando a teoria de perturbação. Usando a função de onda perturbada calcula-se a energia de todo o sistema em cada

instante e a diferença com a energia obtida da função de onda não perturbada determinando deste modo o potencial de polarização.

2.9 Interação de curto-alcance

A interação estática para distâncias curtas pode ser calculada pela equação (2.42) se a função de onda for conhecida para o alvo molecular, contudo o efeito de troca surge da antissimetrização da função de onda necessário devido a indistinguibilidade entre o elétron incidente com os elétrons da molécula. O efeito de troca faz surgir uma interação não-local e para simplificar o tratamento teórico, a interação de troca não-local é freqüentemente trocado por um potencial local aproximado. A idéia inicial foi sugerida por *Slater* [24] no cálculo Hartree-Fock das funções de onda dos estados ligados para átomos e moléculas e consiste em avaliar a interação de troca para um gás de elétrons livres.

Na equação de onda de um elétron, o termo de troca tem a forma

$$-\sum_n \phi_n(\vec{r}) \int \phi_n^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.52)$$

onde $\psi(\vec{r})$ é função de onda do elétron incidente e o somatório é tomado sobre os n orbitais ligados. A expressão acima pode ser aproximadamente escrita como $V_{ex}(\vec{r}) \psi(\vec{r})$ onde a função $V_{ex}(\vec{r})$ é o potencial de troca (exchange) efetivo local, dado por

$$V_{ex}(\vec{r}) = -\frac{\sum_n \int \phi_n^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi(\vec{r}') \phi_n(\vec{r}) d\vec{r}'}{|\psi(\vec{r})|^2} \quad (2.53)$$

De acordo com *Slater* troca-se ϕ_n e ψ por ondas planas

$$\phi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \quad (2.54)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.55)$$

onde V é o volume de normalização que será obtido depois da escolha do sistema de unidades. Os átomos e moléculas reais têm tamanho finito, enquanto as ondas planas existem por todo o espaço, logo a equação(2.53) deverá ser cortada em um valor finito em \vec{r}' , obtendo após a substituição das equações(2.54) e (2.55) na equação(2.53),

$$V_{ex}(\vec{r}) \cong -\frac{e^2}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}'}{|\vec{k}' - \vec{k}|^2} \quad (2.56)$$

A integral na equação(2.56) é tomada sobre a região \vec{k}' ocupada pelos orbitais eletrônicos. Tomando a média relativa às orientações de \vec{k} e \vec{k}' , obtem-se

$$\int \frac{d\vec{k}'}{|\vec{k}' - \vec{k}|^2} = \frac{2\pi}{k'k} \ln \frac{k' + k}{k' - k} \quad (2.57)$$

No problema do estado ligado, o elétron em consideração é um elétron ligado, então, \vec{k} esta dentro da distribuição \vec{k}' . Em outras palavras, a integração sobre a magnitude de \vec{k}' na equação(2.56) é dividido em duas regiões correspondente a $k' > k$ e $k' < k$. No problema de colisão por outro lado, sempre será $k > k'$. Pela integração sobre \vec{k}' , obtêm-se

$$V_{ex}(\vec{r}) \cong -\frac{e^2}{\pi k} \int_0^{k_{max}} \ln \left(\frac{k + k'}{k - k'} \right) k' dk' \quad (2.58)$$

$$V_{ex}(\vec{r}) \cong -\frac{e^2}{\pi k} k_{max} \left(1 - \frac{k^2 - k_{max}^2}{2kk_{max}} \ln \left(\frac{k + k_{max}}{k - k_{max}} \right) \right) \quad (2.59)$$

$k_{max}(\vec{r})$ é o valor máximo do número de onda, dado por

$$k_{max}(\vec{r}) = \left(3\pi^2 n_e\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.60)$$

onde n_e é a densidade do elétron ligado. Para um elétron incidente com alta velocidade ($k \gg k_{max}$) o potencial de troca efetivo diminui com $\left(\frac{k_{max}}{k}\right)^2$.

O conceito de interação de polarização torna-se impraticável quando o elétron incidente entra na nuvem eletrônica molecular. Após esta circunstância a indistinguibilidade do elétron deve ser considerada, isto é, o elétron incidente e os moleculares devem ser tratados na mesma situação especialmente se o elétron incidente tem baixa energia. Neste caso o efeito da polarização não será coerente com a situação física e será mais apropriado usar o conceito de *correlação*.

2.9.1 Potencial modelo “gás de elétrons livre de Hara”

Sabe-se que todas as moléculas apresentam uma distribuição de carga eletrônica não homogênea cuja densidade de carga depende de qual orbital molecular está sendo analisado. O potencial de troca modelo “gás de elétrons livre” surgiu devido a necessidade de simplificar a distribuição irregular de carga em estudos de espalhamentos elétron-átomo e elétron-molécula tornando o tratamento matemático mais simples. Para isso considera-se que o elétron incidente presencie os elétrons da molécula como se estivessem dentro de um “recipiente molecular” com elétrons que não interajam entre si, recebendo devido a isso a alcunha de “gás de elétrons livres”. A expressão para o potencial de troca a qual se chega após essas considerações são

$$V_{feg}(\vec{r}) = -\frac{2e^2}{\pi} K_F F(\eta) \quad (2.61)$$

onde

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \quad (2.62)$$

e

$$\eta = \frac{K}{K_F} \quad (2.63)$$

é a razão da magnitude do momento $\hbar K$ do elétron incidente pelo momento máximo $\hbar K_F$ correspondente a superfície da esfera de Fermi no espaço de momento. Para aplicar este potencial numa distribuição de carga eletrônica que não é constante, considera-se K e K_F funções da posição. O procedimento sugerido para os problemas dos estados ligados [25],[26] e [27] é determinar os valores de K e K_F para um gás de elétrons uniforme em um potencial constante que combina a densidade local e potencial estático(local)

$$K_F(\vec{r}) = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.64)$$

$$K(\vec{r}) = \left\{ 2m \frac{[E_0 - V_{estatico}(\vec{r}) - V_{feg}(\vec{r})]}{\hbar^2} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2.65)$$

onde $V_{estatico}$ é o potencial estático (ver seção 2.7.3). Este procedimento é conhecido como *aproximação semi-clássica para o potencial de troca no modelo gás de elétrons*. Como $K(\vec{r})$ depende de $V_{feg}(\vec{r})$, que depende de $K(\vec{r})$, vários procedimentos [26, 27, 28] tem sido sugerido para evitar um cálculo iterativo de $V_{feg}(\vec{r})$. Um procedimento proposto por Hara [13] para problemas de espalhamentos usou o modelo de gás de elétrons livres com suas respectivas equações(2.61-2.63) chegando a seguinte aproximação para K

$$K^2(\vec{r}) = \left[\frac{2m(E_0 + I)}{\hbar^2} \right] + K_F^2(\vec{r}) \quad (2.66)$$

onde I é o potencial de ionização para o alvo molecular. Esta aproximação implica que a energia cinética do elétron é $E_0 + I$ para distâncias grandes de

r . Hara sugeriu que está inconsistência não é significativa pois o potencial de troca é pequeno para r grande (interação de curto-alcance). As equações (2.61), (2.62), (2.63), (2.64) e (2.66) são chamadas de *aproximação de gás de elétrons livres de Hara (FEG)* e cabe destacar que existem outras aproximações que utilizam o mesmo raciocínio do modelo de gás de elétrons, no entanto, neste trabalho escolheu-se esse modelo pela relevância para estudos posteriores, e para seções seguintes usar-se-á o símbolo ”**FEG**” para representar o modelo de gás de elétrons livres de Hara.

Um trivial modo de corrigir a fórmula de Hara para r grande é remover a energia de ionização da equação (2.66) gerando uma aproximação de troca mais atrativa em todo r . Assim, temos

$$K^2(\vec{r}) = \frac{2mE_0}{\hbar^2} + K_F^2(\vec{r}) \quad (2.67)$$

Usando as Equações (2.61)-(2.64) e (2.67) têm-se a chamada *aproximação de troca assintótica de gás de elétrons livres*.

2.9.2 Potencial modelo ”semi-clássico”

O potencial de troca modelo semi-clássico [14, 15, 16] é obtido partindo da equação de Hartree-Fock com a autofunção de espalhamento $u_0(\vec{r})$ e pode ser escrita como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{estatico}(\vec{r}) - E_0 \right] u_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_0} N_i u_i(\vec{r}) \int d\vec{r}' u_i^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} u_0(\vec{r}') \quad (2.68)$$

onde $V_{estatico}(\vec{r})$ é o potencial estático, E_0 é a energia do elétron incidente, n_0 é o número de diferentes estados espaciais $u_i(\vec{r})$ ocupados no alvo, N_i

é uma constante que depende do estado do alvo, m e e são a massa e a carga do elétron incidente. Por exemplo, para sistemas com orbitais espaciais duplamente ocupados, N_i é igual a metade do número de ocupação de um estado i de uma única partícula. O lado direito da equação (2.68) é o termo de troca que será manuseado para obter o potencial de troca modelo semi-clássico.

Escrevendo o lado direito da equação (2.68) em termos de um operador V_{semi} ,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{estatico}(\vec{r}) - E_0 \right] u_0(\vec{r}) = -V_{semi}(\vec{r}, E_0) u_0(\vec{r}) \quad (2.69)$$

têm-se

$$\left[\nabla^2 + \kappa_0^2(\vec{r}) \right] u_0(\vec{r}) = 0 \quad (2.70)$$

onde

$$\kappa_0^2(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} [E_0 - V_{estatico}(\vec{r}) - V_{semi}(\vec{r}, E_0)] \quad (2.71)$$

Chamando de $M(\vec{r})$ a integral no lado direito da equação (2.68)

$$M(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{u_i^*(\vec{r}') u_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.72)$$

A integral (2.72) pode ser escrita por

$$\nabla^2 M(\vec{r}) = -4\pi u_i^*(\vec{r}) u_0(\vec{r})$$

Supondo que $M(\vec{r})$ possa ser escrito como um produto de uma amplitude variando suavemente $A(\vec{r})$ por uma função oscilante $u_0(\vec{r})$, têm-se

$$\nabla^2 M(\vec{r}) = \left[\nabla^2 A(\vec{r}) \right] u_0(\vec{r}) + 2 \left[\nabla A(\vec{r}) \right] \cdot \left[\nabla u_0(\vec{r}) \right] + A(\vec{r}) \nabla^2 u_0(\vec{r}) \quad (2.73)$$

se $\nabla^2 u_0(\vec{r})$ for expressa em termos de $\kappa_0^2(\vec{r})$ na equação (2.70), então a equação (2.73) pode ser resolvida para $A(\vec{r})$ em termos da potência inversa de κ_0 ,

$$A(\vec{r}) = \frac{4\pi u_i^*(\vec{r})}{\kappa_0^2(\vec{r})} + \frac{2}{\kappa_0^2(\vec{r})} \left[\frac{\nabla u_0(\vec{r})}{u_0(\vec{r})} \right] \cdot \left\{ \nabla \left[\frac{4\pi u_i^*(\vec{r})}{\kappa_0^2(\vec{r})} \right] \right\} + \dots \quad (2.74)$$

substituindo o termo principal da expansão (2.74) no lado direito da equação (2.68), segue-se

$$\sum_{i=1}^{n_0} N_i |u_i(\vec{r})|^2 \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{\{2m [E_0 - V_{estatico}(\vec{r}) - V_{semi}(\vec{r}, E_0)]\}} u_0(\vec{r}) \quad (2.75)$$

das equações (2.69) e (2.75), têm-se uma equação quadrática para $V_{semi}(\vec{r}, E_0)$. A solução física pode ser determinada usando as condições que $V_{semi}(\vec{r}, E_0)$ diminui quanto E_0 aumenta, segue-se

$$V_{semi}(\vec{r}, E_0) = \frac{1}{2} [E_0 - V_{estatico}(\vec{r})] - \frac{1}{2} \left\{ [E_0 - V_{estatico}(\vec{r})]^2 + \alpha^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.76)$$

onde

$$\alpha^2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{n_0} N_i |u_i|^2 \quad (2.77)$$

Para alvos com orbitais duplamente ocupado, têm-se

$$\alpha^2 = \frac{4\pi \rho e^2 \hbar^2}{m} \quad (2.78)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade total de carga do alvo. Este potencial modelo atrativo é denominado de *aproximação de troca semi-clássico (SEMI)*. No limite para energias altas, pode-se expandir a raiz quadrada na equação (2.76) obtendo-se

$$V(\vec{r}, E_0) \cong -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{[E_0 - V_{estatico}(\vec{r})]} + \frac{1}{16} \frac{\alpha^4}{[E_0 - V_{estatico}(\vec{r})]^3} \quad (2.79)$$

O primeiro termo da equação (2.79) é chamado de *aproximação de troca de alta energia (HEE)* e para alvos com orbitais duplamente ocupados , têm-se

$$V_{HEE}(\vec{r}, E_0) \cong -\frac{\pi e^2 \hbar^2}{m} \frac{\rho(\vec{r})}{[E_0 - V_{estatico}(\vec{r})]} \quad (2.80)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga total para o alvo.

2.10 Potencial estático

No processo de espalhamento elétron-molécula o elétron ao se aproximar do alvo induz uma modificação na distribuição de carga do alvo. Sendo o elétron uma partícula elementar com carga negativa a nuvem eletrônica do alvo se modifica devido ao campo elétrico gerado pelo mesmo.

O Hamiltoniano do sistema elétron-molécula será descrito por

$$H = T + V + H_{mol}$$

onde incluirá o operador de energia cinética do elétron incidente T , o operador potencial presenciado pelo elétron incidente devido ao alvo molecular V e H_{mol} representando o hamiltoniano molecular para a molécula livre. Contudo este potencial não terá solução analítica, portanto deverá se fazer uso de métodos aproximativos que servirá para descrever o problema físico dentro de certas limitações matemáticas.

Uma dessas técnicas de aproximação consiste no método do *potencial estático*. O método do potencial estático admite como primeira aproximação que o alvo permanece inerte com a aproximação do elétron. Desta forma o elétron incidente interage com um campo médio molecular independente da

posição que esteja em relação a molécula não alterando sua configuração eletrônica e nuclear durante sua aproximação e distanciamento.

O Hamiltoniano que descreve a interação do elétron de espalhamento incidente $N + 1$ com a molécula possuindo N elétrons e I núcleos é

$$H = -e^2 \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} + e^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} \quad (2.81)$$

onde $r_{j,N+1} = |\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|$ corresponde a distância do elétron incidente com os j -ésimo núcleos e $r_{i,N+1} = |\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|$ corresponde a distância do elétron incidente ao i -ésimo elétrons da nuvem molecular. Para simplificar a escrita das expressões usar-se-á unidades atômica (u.a), logo fazendo $e = 1$ na equação(2.81), têm-se

$$H = - \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} \quad (2.82)$$

Logo, o potencial estático da molécula é dado por

$$V_{estatico}(r_{N+1}) = \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | H_{int} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle \quad (2.83)$$

onde $\Psi(1, 2, \dots, N)$ representa o vetor de estado da molécula. Substituindo a equação(2.82) na equação(2.83), segue-se

$$\begin{aligned} V_{estatico}(r_{N+1}) = & - \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle + \\ & \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle \end{aligned} \quad (2.84)$$

observa-se no primeiro termo que $\Psi(1, 2, \dots, N)$ depende apenas das coordenadas eletrônicas, logo será possível reescrever o primeiro termo usando a

ortogonalidade do vetor de estado da molécula como

$$V_{estatico}(r_{N+1}) = - \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} + \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle \quad (2.85)$$

o primeiro termo refere-se a interação eletrostática elétron-núcleo e o segundo elétron-elétron, após alguns cálculos pode-se mostrar que o segundo termo da equação(2.85) é dado por

$$\begin{aligned} & \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle = \\ & \sum_{a=1}^{N_B} N_A(a) \langle \phi(1, 2, \dots, N) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \phi(1, 2, \dots, N) \rangle \end{aligned} \quad (2.86)$$

onde N_B é o número de camadas, $N_A(a)$ é o número de elétrons na camada a e $\phi(1, 2, \dots, N)$ são os orbitais moleculares espaciais (sem spin) e finalmente substituindo a equação(2.86) na equação(2.85), têm-se

$$V_{estatico}(r_{N+1}) = - \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} + \sum_{a=1}^{N_B} N_A(a) \langle \phi(1, 2, \dots, N) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \phi(1, 2, \dots, N) \rangle \quad (2.87)$$

Capítulo 3

Estudo do alvo

3.1 Descrição do alvo

Como este estudo se refere à colisão de um elétron com uma molécula, há necessidade de descrever as funções de onda da molécula-alvo conhecida como orbitais moleculares MOs com uma aproximação satisfatória. Como a função de onda fornece todas as informações de um sistema quântico a mesma deve ser obtida da solução da equação de Schrödinger. Para isso considera-se o hamiltoniano de uma molécula (desprezando a interação spin-órbita e spin-spin) da seguinte forma [29]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

onde α e β referem-se aos núcleos; i e j aos elétrons e $e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$. O primeiro termo é o operador da energia cinética dos núcleos, o segundo termo é o operador da energia cinética dos elétrons, o terceiro termo é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, o quarto termo é a energia potencial de atração

entre os elétrons e os núcleos, e o quinto e o último termo é a energia de repulsão entre os elétrons.

3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em separar na molécula o movimento eletrônico do movimento nuclear. Escrever-se-á então a função de onda para uma molécula usando a aproximação de Born-Oppenheimer, da seguinte forma

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (3.2)$$

sendo $\{q_i\}$ e $\{q_\alpha\}$ as coordenadas dos elétrons e dos núcleos respectivamente, $\psi_{el}(q_i; q_\alpha)$ e $\psi_N(q_\alpha)$ a função de onda eletrônica e nuclear. Este procedimento será válido sempre que se puder desprezar o movimento do núcleo em relação ao elétron, pois o núcleo apresenta uma massa bem maior que do elétron.

Uma análise mais detalhada da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser feita, reescrevendo o Hamiltoniano (3.1), como

$$\hat{H} = H_N(q_\alpha) + H_{el}(q_i) + V(q_\alpha, q_i) \quad (3.3)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética nuclear, dada por

$$H_N(q_\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (3.4)$$

e o segundo termo é a energia do sistema de elétrons, dado pela relação

$$H_{el}(q_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

e o terceiro e último termo corresponde a energia de interação núcleo-núcleo e núcleos-elétrons, dado respectivamente por

$$V(q_\alpha, q_i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} \quad (3.6)$$

Para obter a função de onda do movimento eletrônico, fixa-se a posição dos núcleos, desaparecendo o primeiro termo do Hamiltoniano(3.3) resultando na respectiva equação

$$\{H_{el}(q_i) + V(q_\alpha, q_i)\} \psi_{el}(q_i, q_\alpha) = U_n(q_\alpha) \psi_{el}(q_i, q_\alpha) \quad (3.7)$$

onde $U_n(q_\alpha)$ é a energia dos *n-autoestados*.

Substituindo a equação(3.2) na equação de Schrödinger com o Hamiltoniano (3.3), obtêm-se

$$\{H_N(q_\alpha) + U_n(q_\alpha)\} \psi_{el}(q_i, q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) = E_n \psi_{el}(q_i, q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (3.8)$$

A grande vantagem desta análise é realçar que se pode desprezar na função de onda eletrônica a dependência funcional de q_α , porque a amplitude do movimento relativo entre os núcleos (vibração) é desprezível comparado com a distância de equilíbrio entre eles (Figura 3.1). Portanto a equação (3.8) torna-se

$$\{H_N(q_\alpha) + U_n(q_\alpha)\} \psi_N(q_\alpha) = E_n \psi_N(q_\alpha) \quad (3.9)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer fornece uma boa aproximação para o estado fundamental de moléculas pequenas. Para estados excitados o erro aumenta, mas ainda pode ser usado.

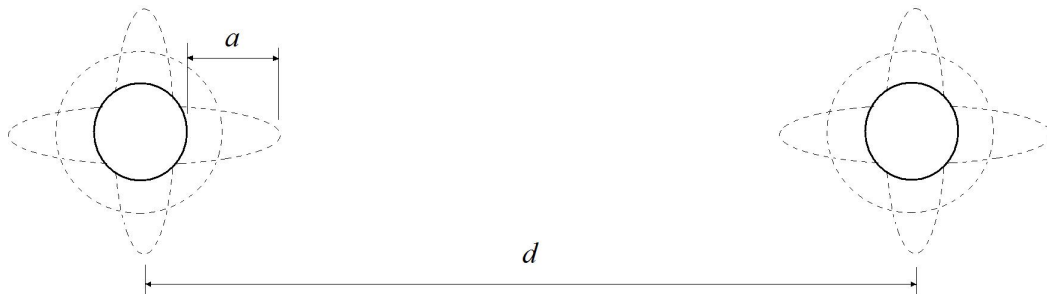


Figura 3.1: Representa uma molécula diatômica, sendo d a distância de equilíbrio e a a amplitude de vibração. Observa-se que $d \gg a$.

3.3 A aproximação SCF (Campo Auto Consistente)

Ao desprezar a interação eletrônica (energia de repulsão entre os elétrons) em uma molécula, pode-se obter uma função de onda aproximada como um produto de *n-orbitais* moleculares. A solução da função de onda obtida nesta aproximação é ruim. De fato, sabe-se que a equação de Schrödinger não é separável para uma molécula, e a rigor, a solução geral não pode ser escrita como um produto de *n-funções*.

Para melhorar a aproximação deve-se levar em consideração a repulsão eletrônica. Para isso, usar-se-á o método SCF (Campo Auto Consistente). O método SCF consiste na idéia que cada elétron interage com um potencial que é a média do potencial devido aos outros elétrons. Supondo como solução inicial um produto das funções de onda para cada elétron

$$\phi_0 = s_1(\vec{r}_1) s_2(\vec{r}_2) \dots s_i(\vec{r}_i) \quad (3.10)$$

onde cada s_i é uma função de onda normalizada cuja a densidade de probabilidade é $|s_i|^2$. Uma aproximação razoável faz do uso dos MO's (orbitais moleculares) hidrogenóides, esses orbitais são obtidos fazendo combinações lineares das funções de onda que descreve a molécula de hidrogênio com número atômico efetivo (ajustável).

Considerando o elétron 1 movendo-se em uma distribuição de densidade de carga devido aos elétrons 2,3,...,n, o potencial de interação entre os outros elétrons e o núcleo é dado por,

$$V_1(\vec{r}_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (3.11)$$

onde $e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$.

Fazendo uma aproximação *de campo central*, isto é, calculando a média de $V_1(\vec{r}_1)$ sobre os ângulos, faz com que o potencial dependa apenas de r_1 , e usa $V_1(r_1)$ como energia potencial na equação de Schrödinger de um elétron,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \epsilon_1 t_1(1) \quad (3.12)$$

onde $t_1(1)$ será o orbital melhorado para o elétron 1 e ϵ_1 é a auto-energia neste estágio de aproximação.

Para o elétron 2, reescreve-se a densidade de carga, trocando s_1 pelo orbital melhorado t_1 e calcula-se o potencial efetivo $V_2(r_2)$ e resolve-se a equação de schrödinger para o elétron 2 obtendo o t_2 . Este processo é executado até o *n-ésimo* elétron retornando-se ao elétron 1 onde repete-se todo o processo. O processo iterativo cessa quando mudança de uma interação para outra for insignificante.

A energia nesta aproximação é dada por

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \quad (3.13)$$

onde J_{ij} é a *integral de Coulomb* dada por

$$J_{ij} = \int \int e^2 \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad (3.14)$$

sendo $g_n(n)$ o orbital molecular obtido na última aproximação.

3.4 Método de Hartree-Fock para moléculas

Para estudar moléculas poliatômicas precisa-se inexoravelmente usar algumas aproximações, pois para potenciais não esféricos não é possível obter a solução exata da equação de Schrödinger. Logo, existem aproximações boas e aproximações razoáveis, e de acordo com o objetivo usa-se a que melhor se ajusta ao problema. Um exemplo de aproximação razoável é LCAO-MO's (Orbitais moleculares a partir de combinações lineares de orbitais atômicos).

A aproximação de Hartree-Fock consiste em obter uma função de onda molecular a partir da obtenção de uma função de onda para cada orbital molecular, para uma molécula no estado fundamental.

A equação Hartree-Fock de uma molécula de camada fechada para orbital molecular ϕ_i ocupado pelo elétron 1, é

$$\left\{ \hat{H}_{(1)}^{car} + \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \right\} \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (3.15)$$

onde ϵ_i é a energia do orbital, \hat{J}_j é o operador de Coulomb expresso por

$$\hat{J}_j \phi_i(1) = \left\{ \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right\} \phi_i \quad (3.16)$$

\hat{K}_j é o operador de troca, dado por

$$\hat{K}_j \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right\} \phi_j(1) \quad (3.17)$$

e $\hat{H}_{(1)}^{car}$ é o hamiltoniano do caroço de um elétron, cuja relação é

$$\hat{H}_{(1)}^{car} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (3.18)$$

Sendo o primeiro termo a energia cinética do elétron 1 e o segundo o operador da energia potencial de atração entre os núcleos e o elétron 1. O operador de Coulomb \hat{J}_j é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e a nuvem de densidade eletrônica devido aos outros elétrons $-|\phi_j(2)|^2$ e o operador de troca \hat{K}_j está associado com a antisimetria da função de onda com a troca dos elétrons.

Pode-se reescrever a equação(3.14), numa forma compacta, como

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (3.19)$$

onde $\hat{F}(1)$ é o operador Hartree-Fock para o elétron 1 e é dado por

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{car} + \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (3.20)$$

obtendo a energia Hartree-Fock na forma

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (3.21)$$

Como cada MO possuem dois elétrons, multiplicam-se por dois o termo $\sum_i \epsilon_i$ e a subtração do duplo somatório é para evitar a contagem dobrada da repulsão inter-eletrônica.

Observa-se que o operador Hamiltoniano envolve as coordenadas de todos os *n-ésimo* elétrons. Entretanto o operador Hamiltoniano de Fock \hat{F} envolve apenas as coordenadas de um elétron, tornando o método de aproximação Hartree-Fock um processo de aproximação útil para moléculas poliatômicas.

3.5 Equações de Roothaan

A equação de Hartree-Fock depende das autofunções que não são conhecidas inicialmente. Roothaan propôs representar os orbitais moleculares através de combinações lineares de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas de **funções de base**

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (3.22)$$

Em princípio um conjunto completo é formado por um número infinito de funções de base, porém na prática um número finito b é suficiente.

Substituindo a equação(3.22) na equação de Hartree-Fock (3.19), obtêm-se

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (3.23)$$

onde $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$ e $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$. Usa-se as letras r e s , para identificar as funções de bases e a letra i para os MO's ϕ . Para a solução não trivial, têm-se

$$\det (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (3.24)$$

esta é uma equação secular cujas raízes são as auto-energias dos orbitais.

Após escolher as funções de base, calcula-se F_{rs} e S_{rs} , substituindo em seguida no determinante para achar as energias dos orbitais ϵ_i e posteriormente

retorna-se a equação(3.23) para obter os c_{si} . Repete-se todo o processo até que o resultado do último ciclo tenha pouca diferença do ciclo anterior [29].

3.5.1 Funções de base

Na física do espalhamento, problemas mais complexos estão sendo tratados atualmente graças à evolução computacional. Programas para calcular a equação de Hartree-Fock se tornaram viáveis devido a esta evolução e concomitantemente sistemas mais complexos ganharam espaço nesses estudos.

Para resolver as equações de Hartree-Fock, isto é, obter os orbitais moleculares (MO's) a partir dos orbitais atômicos (AO's), é necessário fazer uso de funções de base. Infelizmente a escolha da função de base será fundamental para o sucesso do cálculo. A escolha da função de base é feita de acordo com a simetria do problema estudado e distingui-se em: **Funções Hidrogenóides**, **Funções de Slater** e **Funções Gaussianas**.

As **Funções Hidrogenóides** são obtidas da solução exata da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Para átomo monoelétrônico com carga nuclear Z as funções hidrogenóides em coordenadas esféricas são

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.25)$$

onde

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (3.26)$$

as funções $Y_{lm}(\theta, \phi)$ correspondem aos harmônicos esféricos, L_{n+l}^{2l+1} aos polinômios associados de Laguerre, n e l são números inteiros quânticos e Z a carga nuclear. Essas funções foram pouco usadas devido às dificuldades

matemáticas de resolver as integrais envolvendo energia, além das limitações naturais devido a sua simetria esférica.

As **Funções de Slater** consistiram-se numa tentativa bem sucedida de sobrepujar as dificuldades matemáticas encontradas pelas Funções Hidrogenóides. Sua estrutura se assemelha as funções Hidrogenóides, contudo sua parte radial muda com o intuito de simplificar a integrais de Coulomb e Troca, e é dada por

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (3.27)$$

onde $N(n, \zeta)$ é um fator de normalização expresso por

$$N(n, \zeta) = \frac{\left(\frac{2}{\zeta}\right)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.28)$$

ζ é um parâmetro que deverá ser ajustado através minimização da energia. A principal diferença com as funções Hidrogenóides está no potencial usado para resolver a equação de Schrödinger, pois o potencial para funções Hidrogenóides apresenta a forma $V = -\frac{Z}{r}$ enquanto para as Funções de Slater $V = -\frac{\zeta n}{r} + \frac{[n(n+1)-l(l+1)]}{2r^2}$. Também cabe mencionar que as Funções de Slater são *não-ortogonais*.

A vantagem das **Funções Gaussianas** em detrimento da Slater consiste no tratamento analítico das integrais de dois ou mais centros. No entanto esta vantagem no tratamento das integrais gera uma desvantagem na convergência da função de onda molecular, pois agora há a necessidade de um número maior de interações via método SCF.

As funções gaussianas podem ser representadas em coordenadas esféricas substituindo a parte radial por

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \quad (3.29)$$

onde

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} \alpha^{\frac{(2n+1)}{4}} [(2n)!!]^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \quad (3.30)$$

Assim como para funções de Slater o parâmetro α é determinado pela minimização da energia. Além do fator de normalização a diferença entre a função de Slater da função gaussiana consiste no expoente. Esta ínfima diferença alicerça uma importante propriedade em favor das funções gaussianas que pode ser enunciada por **”o produto de duas ou mais funções gaussianas será sempre uma função gaussiana”**. Por exemplo, o produto de duas funções gaussianas $G(\alpha_i, r_A)$ e $G(\alpha_j, r_B)$ centradas nas coordenadas $A = (A_x, A_y, A_z)$ e $B = (B_x, B_y, B_z)$ será uma função gaussiana $G(\alpha_k, r_C)$ centrada em $C = (C_x, C_y, C_z)$, dada por

$$G(\alpha_i, r_A) G(\alpha_j, r_B) = K \cdot G(\alpha_k, r_c) \quad (3.31)$$

sendo

$$K = \exp \left(\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} \overline{AB}^2 \right) \quad (3.32)$$

e

$$\alpha_k = \alpha_i + \alpha_j \quad (3.33)$$

onde \overline{AB} é a distância do centro A e B . O centro C será definido em termos das coordenadas

$$C_x = \frac{\alpha_i A_x + \alpha_j B_x}{\alpha_i + \alpha_j} \quad C_y = \frac{\alpha_i A_y + \alpha_j B_y}{\alpha_i + \alpha_j} \quad C_z = \frac{\alpha_i A_z + \alpha_j B_z}{\alpha_i + \alpha_j} \quad (3.34)$$

As funções Gaussianas podem ser representadas em coordenadas cartesianas por

$$\chi_{lmn}(x, y, z, \alpha) = N_{lmn} (x - A_x)^n (y - A_y)^l (z - A_z)^m \exp \left(-\alpha \left| \vec{r} - \vec{A} \right|^2 \right) \quad (3.35)$$

onde N_{lmn} corresponde ao termo de normalização; x, y e z são as coordenadas cartesianas eletrônicas e l, m e n são números¹ inteiros maiores ou iguais a zero que caracterizam a simetria das funções de base e (A_x, A_y, A_z) são a posição do centro da gaussiana. A tabela(3.1) mostra a dependência da simetria com esses números. Pode verificar-se que a soma $n + l + m$ relacionam-se

Tabela 3.1: Simetrias das funções tipo gaussianas

l	m	n	$l + n + m$	Simetria
0	0	0	0	s
1	0	0	1	p_x
0	1	0	1	p_y
0	0	1	1	p_z
2	0	0	2	d_x^2
0	2	0	2	d_y^2
0	0	2	2	d_z^2
1	1	0	2	d_{xy}
1	0	1	2	d_{xz}
0	1	1	2	d_{yz}

com os números quânticos de momento angular que caracterizam as funções de tipo s, p, d, \dots

¹Estes números não podem ser associados a números quânticos

3.5.2 Expansão em centro único

Como no espalhamento trabalha-se com moléculas, que são formadas por dois ou mais átomos e a cada átomo associa-se um orbital atômico, procura-se então encontrar um ponto a partir do qual as funções moleculares possam ser expandidas independentemente do número de átomo. Essa busca de um ponto comum é denominada de *expansão em centro único*².

O tratamento de centro único tem sido frequentemente usado em estudos de problemas de colisões moleculares. Neste tratamento o potencial efetivo é expandido em termos dos polinômios de Legendre e as funções de onda moleculares são expandidas em termos dos harmônicos esféricos em uma série infinita a qual é truncada em algum valor máximo em cálculos práticos,

$$V = \sum_n v_n(r, R) P_n(\hat{r} \cdot \hat{R}) \quad (3.36)$$

e

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} r^{-1} f_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3.37)$$

Uma vez obtidos os coeficientes $v_n(r, R)$ e $f_{lm}(r)$ nas equações (3.36) e (3.37) o problema molecular torna-se similar ao problema atômico, no entanto em muitos casos devido a distribuição irregular da molécula necessita-se muitos termos para corrigir esta deformidade esgotando rapidamente a capacidade computacional.

²Destaca-se que a expansão de centro único não esta relacionada com o centro de massa

Capítulo 4

Método das Frações Continuadas (MCF)

4.1 Considerações preliminares

O Método das Frações Continuadas (MCF) foi proposto e desenvolvido por J. Horacek e T. Sasakawa [5] com o intuito de fornecer um método iterativo eficiente extremamente simples e de alta precisão para obter a seção de choque. O Método das Frações Continuada (MCF) sugere separar o potencial de interação em duas partes: uma contendo o termo mais significativo e a outra menos importante comparado com o primeiro. A primeira parte é resolvida relativamente sem dificuldades enquanto que a segunda é tratada iterativamente. A matriz de espalhamento de reatância R calculada deste modo é representada na forma de frações continuadas (ver apêndice A).

4.2 Teoria para mono-canal

A equação de espalhamento para um potencial Hermitiano U é

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |\phi\rangle \quad (4.1)$$

onde G_0 é a função de Green, dado em termos das funções de Ricatti-Bessel $u_l(Kr)$ e Ricatti-Neumann $v_l(Kr)$ por

$$G_0 = -\frac{1}{k} \begin{cases} u_l(kr) v_l(kr') \rightarrow r' > r \\ u_l(kr') v_l(kr) \rightarrow r > r' \end{cases} \quad (4.2)$$

e $|u\rangle$ é a onda plana expandida em termos das funções de Bessel devido à simetria cilíndrica proporcionada pelo problema e $|\phi\rangle$ é a função de onda do elétron de espalhamento.

O objetivo final é calcular a matriz de espalhamento de reatância R definida por

$$R = -k \langle u | U | \phi \rangle = -kK \quad (4.3)$$

onde denota-se $K = \langle u | U | \phi \rangle$ e admite-se que a primeira aproximação de Born não seja zero, isto é, $\langle u | U | u \rangle \neq 0$. Definindo o potencial $U^{(1)}$ por

$$U^{(1)} = U - \frac{U |u\rangle \langle u| U}{\langle u | U | u \rangle} \quad (4.4)$$

e substituindo-o na equação(4.1), obtêm-se

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u | U | \phi \rangle}{\langle u | U | u \rangle} + G_0 U^{(1)} |\phi\rangle \quad (4.5)$$

a solução $|\phi\rangle$ desta equação é expressa por

$$|\phi\rangle = |u\rangle + \left(1 - G_0 U^{(1)}\right)^{-1} G_0 U |u\rangle \frac{\langle u | U | \phi \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (4.6)$$

onde usa-se a ortogonalidade entre $U^{(1)}$ e $|u\rangle$, dada por

$$U^{(1)}|u\rangle = 0 \quad \langle u|U^{(1)} = 0 \quad (4.7)$$

e define-se as expressões para $|u_1\rangle$ e $|\phi_1\rangle$ por

$$|u_1\rangle = G_0 U |u\rangle \quad (4.8)$$

$$|\phi_1\rangle = \left(1 - G_0 U^{(1)}\right)^{-1} |u_1\rangle \quad (4.9)$$

e da equação(4.7), (4.8) e (4.9), obtêm-se

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \quad (4.10)$$

multiplicando por $\langle u|U$ em ambos os lados da equação(4.10), obtém-se após alguns cálculos

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \quad (4.11)$$

substituindo a equação(4.11) na equação(4.3) chega-se a

$$K = \frac{\langle u|U|u\rangle^2}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \quad (4.12)$$

Com essa equação termina o primeiro passo do processo iterativo.

No próximo passo, segue-se um procedimento similar. Partindo da equação(4.9), nota-se que a função ϕ_1 satisfaz a equação de Lippmann-Schwinger

$$|\phi_1\rangle = |u_1\rangle + G_0 U^{(1)} |\phi_1\rangle \quad (4.13)$$

no qual tem-se a mesma forma da equação de partida para o primeiro passo, isto é, equação(4.1). Então, segue-se o mesmo procedimento do primeiro passo. Para as equações(4.4), (4.8) e (4.9), definem-se $U^{(2)}$, $|u_2\rangle$ e $|\phi_2\rangle$ como

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|u_1\rangle \langle u_1|U^{(1)}}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle} \quad (4.14)$$

$$|u_2\rangle = G_0 U^{(1)} |u_1\rangle \quad (4.15)$$

e

$$|\phi_2\rangle = \left(1 - G_0 U^{(1)}\right)^{(1)} |u_1\rangle \quad (4.16)$$

onde o potencial $U^{(2)}$ é ortogonal a ambos $|u\rangle$ e $|u_1\rangle$,

$$\begin{aligned} U^{(2)} |u\rangle &= U^{(2)} |u_1\rangle = 0 \\ \langle u| U^{(2)} &= \langle u_1| U^{(2)} = 0 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Portanto, as equações $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$ são

$$|\phi_1\rangle = |u_1\rangle + |\phi_2\rangle \frac{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle - \langle u_1| U^{(1)} |\phi_2\rangle} \quad (4.18)$$

$$|\phi_2\rangle = |u_2\rangle + G_0 U^{(2)} |\phi_2\rangle \quad (4.19)$$

Como este procedimento é iterativo, após N passos, têm-se

$$|\phi_N\rangle = |u_N\rangle + |\phi_{N+1}\rangle \frac{\langle u_N| U^{(N)} |u_N\rangle}{\langle u_N| U^{(N)} |u_N\rangle - \langle u_N| U^{(N)} |\phi_{N+1}\rangle} \quad (4.20)$$

$$|u_{N+1}\rangle = G_0 U^{(N)} |u_N\rangle \quad (4.21)$$

$$|\phi_{N+1}\rangle = |u_{N+1}\rangle + G_0 U^{(N+1)} |\phi_{N+1}\rangle \quad (4.22)$$

onde o operador $U^{(N)}$ é ortogonal a $|u\rangle, |u_1\rangle, \dots, |u_{N+1}\rangle$,

$$U^{(N)} |u_i\rangle = 0, \quad \langle u_i| U^{(N)} = 0 \quad \text{para} \quad i = 0, 1, \dots, N-1. \quad (4.23)$$

Então o operador U^N enfraquece com aumento de N sendo possível parar o procedimento após M passos negligenciando o segundo termo da equação(4.22), ficando

$$\phi_M \approx u_M \quad (4.24)$$

usando as equações(4.21), (4.22) e (4.23), constrói-se a função de onda $|\phi\rangle$.

Na prática o cálculo para obter a amplitude de espalhamento é mais simples do que a função de onda, pois as equações (4.21) e (4.23) possuem as seguintes relações

$$\begin{aligned}\langle u_N | U^{(N)} | u_{N+2} \rangle &= \langle u_{N+1} | U^{(N+1)} | u_{N+1} \rangle \\ \langle u_N | U^{(N)} | u_{N+M} \rangle &= 0 \quad \text{para} \quad M = 3, 4, \dots\end{aligned}\tag{4.25}$$

sendo $|u_0\rangle = |u\rangle$ e $U^0 = U$.

Denotando a amplitude parcial K_i ($i = 1, 2, \dots$) por

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_i \rangle\tag{4.26}$$

então expressa-se K_i na forma de frações continuadas usando as equações (4.21), (4.22), (4.23) e (4.25), como

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle^2}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle^2 - K_{i+1}}\tag{4.27}$$

A amplitude K_1 dada pela equação (4.27) se relaciona com a amplitude de espalhamento K na equação (4.12) por

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad \text{sendo} \quad K_B = \langle u | U | u \rangle.\tag{4.28}$$

O método proposto pela equação (4.27) é chamado de Método de Frações Continuadas (MCF). Ao obter K_1 a função de onda $|\phi\rangle$ será calculada com a ajuda da equação (4.11), expressa por

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{K_B}{K_B - K_1}\tag{4.29}$$

onde $|\phi_1\rangle$ é calculada usando as equações (4.8) e (4.9).

4.3 Processo iterativo

Para clarear o processo iterativo é necessário explorar cada termo da equação (4.27) em relação aos seus índices. Assim sendo, adota-se a seguinte convenção

$$\langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle = K_{i-1,i-1,i} \quad (4.30)$$

$$\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle = K_{i,i,i} \quad (4.31)$$

reescrevendo a equação (4.27) em termos da convenção (4.30) e (4.31), obtêm-se

$$K_i = K_{i-1,i-1,i} + K_{i,i,i} \frac{1}{K_{i,i,i} - K_{i+1}} K_{i,i,i} \quad (4.32)$$

Para entender os pormenores do processo iterativo, substituir-se-á os valores iniciais de ' i ' na equação (4.32)

Para $i = 1$..

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_2} K_{1,1,1} \quad (4.33)$$

e para $K_2 \equiv 0$, têm-se

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \quad (4.34)$$

Para $i = 2$..

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2} \frac{1}{K_{2,2,2} - K_3} K_{2,2,2} \quad (4.35)$$

e para $K_3 \equiv 0$, têm-se

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2} \quad (4.36)$$

Para $i = 3$:

$$K_3 = K_{2,2,3} + K_{3,3,3} \frac{1}{K_{3,3,3} - K_4} K_{3,3,3} \quad (4.37)$$

e para $K_4 \equiv 0$, têm-se

$$K_3 = K_{2,2,3} + K_{3,3,3} \quad (4.38)$$

Para $i = 4$:

$$K_4 = K_{3,3,4} + K_{4,4,4} \frac{1}{K_{4,4,4} - K_5} K_{4,4,4} \quad (4.39)$$

e para $K_5 \equiv 0$, têm-se

$$K_4 = K_{3,3,4} + K_{4,4,4} \quad (4.40)$$

\vdots

Para $i = N$:

$$K_N = K_{N-1,N-1,N} + K_{N,N,N} \frac{1}{K_{N,N,N} - K_{N+1}} K_{N,N,N} \quad (4.41)$$

e para $K_{N+1} \equiv 0$, têm-se

$$K_N = K_{N-1,N-1,N} + K_{N,N,N} \quad (4.42)$$

Na equação (4.33) fez-se $K_2 \equiv 0$ e obteve-se a equação (4.34). Contudo ao proceder a interação seguinte dada pela equação (4.35) fazendo $K_3 \equiv 0$ obteve-se K_2 dada pela equação (4.36). No passo seguinte substitui a equação

(4.36) na equação (4.33) obtendo K_1 para a iteração 2 ($i = 2$), na qual denota-se por K_{1_2} . Para o próximo passo substitui a equação (4.38) na equação (4.35) e esta na equação (4.33) obtendo-se a matriz K_{1_3} e assim sucessivamente até que $K_{1_{N+1}}$ não mude significativamente em relação a K_{1_N} .

Resumindo todos os passos anteriores por uma expressão geral no qual se leva em conta todas as interações, segue-se

$$K_{1_N} = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - \left(0 + K_{1,1,2} + K_{2,2,2} \frac{1}{K_{2,2,2} - (0 + \dots)} K_{2,2,2}\right)} K_{1,1,1} \quad (4.43)$$

Observando a equação (4.43) nota-se o porquê do nome do método, visto que o termo de correção de uma iteração para a outra se dá sempre por um incremento no denominador e devido a isso recebe o nome **Método de Frações Continuadas (MCF)**.

4.4 Propriedades do MCF

Para um estudo detalhado do Método das Frações Continuada (MCF) precisa-se saber as propriedades do presente método, pois esclarecerá com mais detalhes a abrangência do mesmo. São elas:

1. Para os $N - \text{termos}$ do potencial separável, dado por

$$U = \sum_i^N |g_i\rangle \langle g_i| \quad (4.44)$$

onde $|g_i\rangle$ é a base de projeção do potencial, o termo de potencial $U^{(N)}$ desaparecerá após N iterações. Então para um potencial compacto¹,

¹Operador compacto pode ser aproximado por uma soma de termos separados com exatidões arbitrárias

a matriz de espalhamento pode ser calculada pelo MCF com qualquer exatidão desejada.

2. Para a segunda iteração, todas as funções calculadas no MCF são de alcance finito. Isto deve-se da relação de ortogonalidade

$$\langle u | U^n = 0 \rightarrow n = 1, 2, \dots \quad (4.45)$$

e do fato que a função de Green para a partícula livre G_0 comportar-se assintoticamente como

$$G_0 \approx -\frac{1}{k} |v\rangle \langle u| \quad (4.46)$$

Então, para qualquer função ζ no qual $U^{(n)} |\zeta\rangle$ existe, tem-se o seguinte comportamento assintótico

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_0 U^{(n)} |\zeta\rangle = -\frac{1}{k} |v\rangle \langle u | U^{(n)} |\zeta\rangle = 0 \quad (4.47)$$

como resultado, todas as funções u_i ($i = 2, 3, \dots$) definidas pela equação (4.21), são de alcance finito. Além disso, pela definição, essas funções são regulares na origem.

Essas propriedades têm importância prática, especialmente no caso de canais acoplados onde se devem calcular os elementos da matriz $\langle u_l | U | u_{l'} \rangle$ com diferentes momentos angulares.

3. Para mostrar a rápida convergência do MCF multiplica-se o potencial de interação na equação (4.1) pelo parâmetro λ . Então, para λ pequeno, a amplitude de espalhamento K pode ser expressa em potência² de λ como

$$K = \lambda \langle u | U | \phi \rangle \quad (4.48)$$

²Série de Neumann

$$K = \lambda \langle u | U | u \rangle + \lambda^2 \langle u | U G_0 U | u \rangle + \dots \quad (4.49)$$

se definir λ_n por

$$\lambda_n = \lambda^n \langle u | U (G_0 U)^{n-1} | u \rangle \quad (4.50)$$

a equação (4.49) toma a forma

$$K = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots \quad (4.51)$$

obtendo K_1 através da equação (4.27) têm-se

$$K_1 = \langle u | U | u_1 \rangle + \frac{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle^2}{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle - K_2} \quad (4.52)$$

e devido a dependência em K_1 de K_2 , aproximar-se-á K_2 pelo termo de menor ordem (termo que mais contribui), ficando

$$K_2 = \langle u_1 | U^{(1)} | u_2 \rangle = \lambda_4 + \dots \approx \lambda_4 \quad (4.53)$$

substituindo a equação (4.53) em (4.52), obtêm-se

$$K_1 = \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \dots \quad (4.54)$$

Da equação (4.51), (4.53) e (4.54) observa-se que a correção devido ao K_2 é feita acima de λ_4 . De forma análoga observa-se que a correção para o n -passo é acima de λ_{2n} .

Capítulo 5

Informações Computacionais

5.1 Considerações Preliminares

O pacote computacional **MCF3D** calcula a seção de choque para espalhamentos elástico de elétrons por moléculas de camada fechada com qualquer simetria. Para poder usar o pacote MCF3D primeiro têm-se que obter, para a molécula alvo, os orbitais moleculares **MO's**. Para obter os orbitais moleculares MO's usa-se o programa **GAMESS** (General Atomic and Molecular Electronic-Structure System) escolhido pela profusão e praticidade de uso e pela inúmeras informações disponibilizadas¹.

O programa GAMESS forneceu, neste trabalho, os orbitais moleculares MO's pelo método Hartree-Fock (RHF), no entanto possibilita obtê-lo

¹O programa GAMESS é gratuito e foi obtido via download na *homepage* cujo endereço está citado na referência [12].

por outros métodos, por exemplo, Configuração de Interação (CI); E fornece os coeficientes c_{ij} da expansão dos orbitais moleculares ϕ_i em termos das funções de base gaussiana cartesiana $\chi_j(\vec{r})$, expressa por

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\vec{r}) \quad (5.1)$$

onde

$$\chi_j(\vec{r}, \alpha) = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp\left(-\alpha |\vec{r} - \vec{A}|^2\right) \quad (5.2)$$

e $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$ é o vetor posição do centro da função gaussiana, α é um expoente característico da base 'e', N_{lmn} é uma constante de normalização.

O pacote MCF3D é formado, em seqüência de cálculo, pelos programas: STP3D, BES3D, POLARIZ, FEG ou SEMI, MCFMOD e XSEC3D ou XSECBORN. As seções abaixo explicitam detalhadamente cada um deles.

5.2 O programa STP3D

O programa STP3D calcula o potencial estático e realiza uma expansão dos orbitais moleculares MO's e do próprio potencial estático em harmônicos esféricos. O programa STP3D primeiro monta uma grade radial onde serão executados todos os cálculos no pacote MCF3D em seguida usa os coeficientes da expansão dos orbitais moleculares c_{ij} dado pela equação(5.1) e expande as funções gaussianas cartesianas $\chi_j(\vec{r})$,

utilizadas para descrever os orbitais moleculares $\phi_i(\vec{r})$, em termos dos harmônicos esféricos $Y_{lm}(\hat{r})$,

$$\chi_{lmn}^{\vec{A}}(\vec{r}) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \left(\chi_{lmn}^A(r) \right)_{l',m'} Y_{l',m'}(\hat{r}) \quad (5.3)$$

No cálculo computacional a equação (5.3) deve ser truncada em um valor l' máximo.

O próximo passo do programa STP3D consiste em expandir os orbitais moleculares $\phi_i(\vec{r})$ em ondas parciais

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l_1 m_1} [\phi_i(r)]_{l_1 m_1} Y_{l_1 m_1}(\hat{r}) \quad (5.4)$$

onde os coeficientes $[\phi_i(r)]_{l_1 m_1}$ são obtidos somando as contribuições de todas as funções gaussianas cartesianas expandidas em harmônicos esféricos, no qual relacionam-se por

$$[\phi_i(r)]_{l_1 m_1} = r \sum_{lmnA} c_{lmn} [\chi_{lmn}^A(r)]_{l_1 m_1} \quad (5.5)$$

O passo seguinte consiste em calcular o potencial estático usando a respectiva relação (2.83)

$$V(r_{N+1}) = \langle \phi_i(r) | H_{int} | \phi_i(r) \rangle \quad (5.6)$$

Conforme visto no capítulo 1 separa-se a equação (5.6) em duas partes: a parte eletrônica e a parte nuclear

$$V_{stp} = V_{stp}^e + V_{stp}^N \quad (5.7)$$

onde

$$V_{stp}^N = - \sum_{j=1}^I \frac{Z_j}{r_{j,N+1}} \quad (5.8)$$

$$V_{stp}^e = - \sum_{a=1}^{N_B} N_A(a) \langle \phi_i(r) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \phi_i(r) \rangle \quad (5.9)$$

Expandindo as equações (5.8) e (5.9) em ondas parciais, têm-se

$$V_{stp}^e(r) = \sum_{lm} [V_{stp}^e]_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (5.10)$$

onde

$$\begin{aligned} [V_{stp}^e]_{lm} &= \sum_{\substack{l'm' \\ l''m''}} (-1)^{-m} \left[\frac{(2l''+1)}{4\pi(2l'+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle l0l''0 | l'0 \rangle \langle l - ml''m'' | l'm' \rangle \times \\ &\times (2l+1)^{\frac{1}{2}} \sum_i \left[\int \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} [\phi_i^*(r)]_{l'm'} [\phi_i(r)]_{l''m''} dr' \right] \end{aligned} \quad (5.11)$$

e $\langle l0l''0 | l'0 \rangle \langle l - ml''m'' | l'm' \rangle$ são os coeficientes de Clebsh-Gordon. E

$$V_{stp}^N = \sum_{lm} [V_{stp}^N(r)]_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (5.12)$$

onde

$$[V_{stp}^N(r)]_{lm} = \sum_A \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Z_A Y_{lm}^*(\hat{A}) \quad (5.13)$$

Com as expressões (5.11) e (5.13), escreve-se as componentes radiais do potencial estático como

$$V_{stp} = [V_{stp}^e(r)]_{lm} + [V_{stp}^N(r)]_{lm} \quad (5.14)$$

As componentes $[V_{stp}(r)]_{lm}$, $[\phi_i(r)]_{lm}$ e a grade radial são armazenadas em arquivos.

5.3 O programa BES3D

O programa BES3D calcula as funções de Riccati-Bessel e Riccati-Neumann para descrição da função de onda de ordem zero e da função

de Green. A função de Riccati-Bessel é dada por

$$S_l(kr) = kr j_l(kr) \quad (5.15)$$

e a função de Riccati-Neumann por

$$C_l(kr) = -kr \eta_l(kr) \quad (5.16)$$

onde $j_l(kr)$ e $\eta_l(kr)$ são as funções esféricas de Bessel e de Neumann, e k o número de onda dado em unidades atômicas por

$$k = \sqrt{\frac{E}{13,6058}} \quad (5.17)$$

sendo E o valor da energia em eV (elétron-Volt). As equações (5.15) e (5.16) são usadas para calcular a função de Green

$$G_0^{+(P)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{k} \sum_{lm} S_l(kr_{<}) C_l(kr_{>}) Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{lm}(\hat{r}) \quad (5.18)$$

e a função do elétron incidente

$$\exp(i\vec{k}\vec{r}) = 4\pi \sum_{lm} \frac{i^l S_l(kr)}{kr} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (5.19)$$

onde $r_{<}$ e $r_{>}$ na equação (5.18) são tirados da expansão $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$, expressa por

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \sum_{lm} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{(2l+1)} Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (5.20)$$

representando a magnitude da variável r' (posição do elétron incidente) em relação a variável de varredura radial r . A parte radial da equação (5.18) e (5.19) são armazenadas em arquivos.

5.4 O programa POLARIZ

O programa POLARIZ calcula o potencial de polarização e de correlação (polarização-correlação). Neste trabalho usa-se o potencial modelo de polarização-correlação, desenvolvido e proposto no trabalho de Padial e Norcross [9]. Este modelo requer um raio de corte r_c para delimitar os efeitos de correlação dos de polarização pois, o efeito de polarização surge devido a intensificação do campo elétrico gerado pela aproximação do elétron incidente na região onde está localizada a molécula, no entanto quando o elétron está adentrando a região molecular o efeito da polarização deixa de ter sentido físico pois, o elétron incidente passa a fazer parte do sistema molecular então passa-se a denominar este efeito de correlação. Logo, separa-se o estudo em duas regiões $r \leq r_c$ e $r > r_c$. Para $r > r_c$, têm-se o efeito de polarização $V_p(\vec{r})$ dado por

$$V_p(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\alpha_l}{r^4} P_l(\cos \theta) \quad (5.21)$$

e para $r \leq r_c$ têm-se o efeito de correlação $V_c(\vec{r})$ expresso por

$$V_c(\vec{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln(r_s) - 0,0584 + 0,00133r_s \ln(r_s) - 0,0084r_s & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1+\frac{7}{8}\beta_1\sqrt{r_s}+\frac{4}{3}\beta_2r_s)}{(1+\beta_1\sqrt{r_s}+\beta_2r_s)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (5.22)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$ e $\beta_2 = 0,3334$. Nesta expressão r_s é dado em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ por

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5.23)$$

Os dois potenciais $V_c(\vec{r})$ e $V_p(\vec{r})$ são combinados no ponto r_c onde eles se cruzam pela primeira vez, sendo então definido o potencial correlação-

polarização $V_{cp}(\vec{r})$ como

$$V_{cp}(\vec{r}) = \begin{cases} V_c(\vec{r}), & r \leq r_c \\ V_p(\vec{r}), & r > r_c \end{cases} \quad (5.24)$$

Para incluir o potencial de polarização-correlação no pacote MCF3D precisa-se efetuar uma expansão em harmônicos esféricos e para expandir o potencial de polarização (5.21) basta escrever o polinômio de Legendre em termos dos harmônicos esféricos, ficando

$$V_p(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{lm} \frac{\alpha_{lm}}{r^4} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.25)$$

onde identifica-se claramente as componentes radiais dessa expansão, expressa por

$$V_p(\vec{r}) = \sum_{lm} [V_p(r)]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.26)$$

onde $[V_p(r)]_{lm}$ são

$$[V_p(r)]_{lm} = -\frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{\alpha_{lm}}{r^4} \quad (5.27)$$

Para o potencial de correlação (5.22) a parte angular não é separável analiticamente da parte radial como foi para o potencial de polarização, logo para esses casos têm-se

$$V_c(\vec{r}) = \sum_{lm} [V_c(r)]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.28)$$

com

$$[V_c(r)]_{lm} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta V_c(\vec{r}) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (5.29)$$

Os arquivos de saída do POLARIZ contém as componentes radiais do potencial polarização-correlação dados pelas equações (5.27) e (5.29).

5.5 O programa FEG

O programa FEG calcula o potencial de troca modelo de gás de elétrons livre de Hara [13]. Este modelo de potencial de troca é expresso por

$$V_{feg}(\vec{r}) = \frac{2}{\pi} k_F(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right) \quad (5.30)$$

onde

$$k_F(\vec{r}) = \left(3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.31)$$

e

$$\eta(\vec{r}) = \frac{(k^2 + 2I + k_F^2)^{\frac{1}{2}}}{k_F} \quad (5.32)$$

onde I é a energia de ionização do sistema e k o número de onda ambos em unidades atômicas (hartree).

Para incluir o potencial de troca modelo FEG no pacote MCF3D precisa-se efetuar uma expansão em harmônicos esféricos da equação(5.30). Como a equação (5.30) não é separável analiticamente a parte angular da parte radial, têm-se

$$V_{feg}(\vec{r}) = \sum_{lm} [V_{feg}(r)]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.33)$$

onde

$$[V_{feg}(r)]_{lm} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta V_{feg}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (5.34)$$

e como observa-se, o raciocínio é análogo ao potencial de correlação pois, como não há possibilidade de separar a parte angular da radial efetua-se uma integral em termos dos ângulos θ e ϕ para obter as componentes radiais do potencial modelo de troca FEG como está descrito na equação(5.34). O programa FEG gera como arquivo de saída as componentes radiais (5.34) do potencial modelo de troca FEG.

5.6 O programa SEMI

O programa SEMI calcula o potencial de troca modelo semi-clássico desenvolvido e proposto por Riley e Truhlar [14], Furness e McCarthy [15] e Lewis *e col.* [16]. Este potencial modelo de troca chamado de semi-clássico (SEMI) é expresso por

$$V_{semi}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{k^2}{2} - V_{stp}(\vec{r}) \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\left(\frac{k^2}{2} - V_{stp}(\vec{r}) \right)^2 + \beta^2 \right)} \quad (5.35)$$

onde

$$\beta^2 = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (5.36)$$

k o número de onda dado em unidades atômicas (hartree), $V_{stp}(\vec{r})$ é o potencial estático.

Para incluir o potencial modelo de troca SEMI no pacote MCF3D precisa-se efetuar uma expansão em harmônicos esféricos e como a equação (5.35) não é separável analiticamente a parte angular da parte radial, segue-se o mesmo raciocínio do potencial de correlação e do FEG, isto é,

$$V_{semi}(\vec{r}) = \sum_{lm} [V_{semi}(r)]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.37)$$

onde

$$[V_{semi}(r)]_{lm} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta V_{semi}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (5.38)$$

onde integra-se em θ e ϕ para obter as componentes radiais do potencial modelo de troca SEMI como está descrito na equação (5.38). O programa SEMI gera como arquivo de saída as componentes radiais (5.38) do potencial modelo de troca SEMI.

5.7 O programa MCFMOD

O programa MCFMOD calcula a matriz de reatância R . Para calcular a matriz R parti-se da equação de espalhamento que é dada por

$$|\Psi\rangle = |u\rangle + G_0 U |\Psi\rangle \quad (5.39)$$

onde $|\Psi\rangle$ é a função de onda do estado molécula-elétron, $|u\rangle$ é o vetor de estado do sistema livre, G_0 é o operador de Green da partícula livre e U é o operador potencial de interação reduzido ($U = 2V$) e usa-se a expansão "close-coupling" o qual consiste na expansão dos vetores de estados de espalhamento $|\Psi\rangle$, expressa por

$$|\Psi\rangle = \sum_n^{\infty} \hat{A} \{ |X_n\rangle \otimes |\phi_n\rangle \} \quad (5.40)$$

onde $|X_n\rangle$ são as autofunções do Hamiltoniano da molécula livre, $|\phi_n\rangle$ representam os vetores de estado do elétron de espalhamento e \hat{A} é o operador de anti-simetrização. Substituindo a equação (5.40) na equação de Schrödinger obtêm-se um conjunto de equações acopladas, dadas por

$$\left(\nabla^2 + k_n^2 \right) \phi_n(\vec{r}) = 2 \sum_m^{\infty} V_{nm} \phi_n(\vec{r}) \quad n = 0, 1, \dots, \infty \quad (5.41)$$

A equação (5.41) é a equação de Schrödinger para o espalhamento elétron-molécula escrito na base ϕ_n e nessa equação $\frac{1}{2}k_n^2$ é a energia cinética do elétron de espalhamento; A molécula alvo possui n níveis de energia interna ϵ_n , cuja relação com a energia do elétron incidente é

$$E = \frac{1}{2}k_n^2 + \epsilon_n \quad (5.42)$$

e V_{nm} são elementos do potencial de interação elétron-molécula.

Na prática apenas autofunções ligadas do alvo são consideradas no cálculo na expansão (5.41). Delimitando o número das autofunções por N_C obtêm-se um sistema de N_C equações acopladas, dadas por

$$\left(\nabla^2 + k_n^2\right) \phi_n(\vec{r}) = 2 \sum_{m=1}^{N_C} V_{nm} \phi_m(\vec{r}) \quad n = 0, 1, \dots, N_C \quad (5.43)$$

essas equações são chamadas de aproximação "*close-coupling*" e n são os canais considerados no cálculo do espalhamento. No caso da teoria de monocanal (espalhamento elástico) se faz $N_C = 0$ e $n = 0$, ficando

$$\left(\nabla^2 + k_0^2\right) \phi_0(\vec{r}) = 2V_{00}\phi_0 \quad (5.44)$$

sendo V_{00} o potencial de interação elétron-molécula. Nesse estudo dividi-se o potencial de interação em três termos, na forma

$$V_{00} = V_{00}^{stp} + V_{00}^{p-c} + V_{00}^{feg/semi} \quad (5.45)$$

onde V^{stp} é o potencial estático, V^{p-c} é o potencial de polarização-correlação e $V^{feg/semi}$ é o potencial de troca modelo FEG ou SEMI. Se denotar $2V_{00} = U^{(0)}$ escrever-se a matriz de reatância R como

$$R = -k \langle u_0 | U^{(0)} | \phi \rangle \quad (5.46)$$

onde \vec{k} é o momento do elétron incidente. Chamando $K = \langle u_0 | U^{(0)} | \phi \rangle$ e escrevendo a generalização do operador potencial enfraquecido como

$$U^{(n)} = U^{(n-1)} - U^{(n-1)} | u_{n-1} \rangle \left[D_{(2n-1)} \right]^{(-1)} \langle u_{n-1} | U^{(n-1)} \quad (5.47)$$

onde

$$D_{(2n-1)} = \langle u_{n-1} | U^{(n-1)} | u_{n-1} \rangle \quad (5.48)$$

a correção de ordem n da matriz K , será

$$K_n = D_{(2n)} + D_{(2n+1)} \left[D_{(2n+1)} - K_{n+1} \right]^{(-1)} D_{(2n+1)} \quad (5.49)$$

onde

$$D_{(2n)} = \langle u_{n-1} | U^{(n-1)} | u_n \rangle \quad (5.50)$$

$$D_{(2n+1)} = \langle u_n | U^{(n)} | u_n \rangle \quad (5.51)$$

e

$$|u_n\rangle = G_0 U^{(n-1)} |u_{n-1}\rangle \quad (5.52)$$

Considerando as relações de ortogonalidade dadas na equação (4.23) pode-se reescrever (5.50, 5.51, 5.52)² em termos de $U^{(0)}$, como

$$D_{(2n)} = \langle u_{n-1} | U^{(0)} | u_n \rangle - D_{(2n-2)} \left[D_{(2n-3)} \right]^{(-1)} D_{(2n-1)} \quad (5.53)$$

$$\begin{aligned} D_{(2n+1)} &= \langle u_n | U^{(0)} | u_n \rangle - D_{(2n-1)} \left[D_{(2n-3)} \right]^{(-1)} D_{(2n-1)} \\ &\quad - D_{(2n)} \left[D_{(2n-1)} \right]^{(-1)} D_{(2n)} \end{aligned} \quad (5.54)$$

e

$$\begin{aligned} |u_n\rangle &= G_0 U^{(0)} |u_{n-1}\rangle - |u_{n-1}\rangle \left[D_{(2n-3)} \right]^{(-1)} D_{(2n-2)} \\ &\quad - |u_{n-2}\rangle \left[D_{(2n-5)} \right]^{(-1)} D_{(2n-3)} \end{aligned} \quad (5.55)$$

onde

$$D_{2n-2} = \langle u_{2n-2} | U^{(2n-2)} | u_n \rangle \quad (5.56)$$

$$D_{2n-3} = \langle u_{2n-3} | U^{(2n-3)} | u_n \rangle \quad (5.57)$$

²Os termos com índice negativos devem ser ignorados.

e

$$D_{2n-5} = \langle u_{2n-5} | U^{(2n-5)} | u_n \rangle \quad (5.58)$$

Portanto a matriz K fica

$$K = D_{(1)} + K_n \left[D_{(1)} - K_n \right]^{(-1)} D_{(1)} \quad (5.59)$$

com

$$D_{(1)} = \langle u_0 | U^{(0)} | u_0 \rangle \quad (5.60)$$

onde K_n é dado pela equação (5.49). Ademais a função de espalhamento ϕ de ordem n é expressa por

$$|\phi_n\rangle = |u_n\rangle + |\phi_{n+1}\rangle \left[D_{(2n+1)} - K_{n+1} \right]^{(-1)} D_{2n+1} \quad (5.61)$$

Expandindo em ondas parciais a matriz $D_{(n)}$ têm-se [11]

$$D_{(n)} = \left(\frac{2}{\pi} \right) \frac{1}{k^2} \sum_{\substack{l_m \\ l'm'}} i^{l'-l} \left[D_{(n)} \right]_{l'm'}^{l_m} Y_{lm}(\hat{k}) Y_{l'm'}^*(\hat{k}_0) \quad (5.62)$$

onde

$$\begin{aligned} \left[D_{(n)} \right]_{l'm'}^{l_m} &= \left[\langle u_i | U^{(0)} | u_j \rangle \right]_{l_m}^{l'm'} \\ &= \sum_{l_1 m_1} \int dr' [u_i^*(k, r')]_{l_1 m_1}^{l_m} \left[U^0 \phi_j(k, r') \right]_{l_1 m_1}^{l'm'} \end{aligned} \quad (5.63)$$

as equações (5.62) e (5.63) são gerais, isto é, podem ser usadas nas equações (5.53) e (5.54). A matriz K é então obtida usando um procedimento iterativo baseado nas equações (5.49, 5.53-5.59).

O programa MCFMOD inicia com a leitura N (número máximo de iterações) e l (valor máximo da expansão das ondas parciais). Em

seguida lê as componentes radiais dos orbitais moleculares e as componentes radiais dos potenciais de interação gerados nos programas: STP3D(potencial estático), FEG(potencial modelo de troca gás de elétrons livre de Hara) ou SEMI (potencial modelo de troca semi-clássico) e POLARIZ(potencial modelo de correlação-polarização). Após a leitura das componentes radiais calcula-se a matriz $D_{(1)}$. Na iteração i calcula-se u_i usando a equação (5.55) armazenando-a como FC e as funções u_{i-1} e u_{i-2} são armazenadas como FA e FB . Renomeando as matrizes D_{2i} e D_{2i+1} para P e Q calcula-se os elementos das matrizes P e Q testando a convergência comparando cada elemento com um parâmetro de convergência ϵ . Se a convergência for achada a matriz de espalhamento K_i é calculada fazendo $K_{i+1} = 0$ e a matriz de espalhamento K é obtida usando a equação (5.59), porém se o número máximo de iterações não for alcançado parti-se para a próxima iteração. O organograma do processo iterativo é mostrado na figura(5.1)

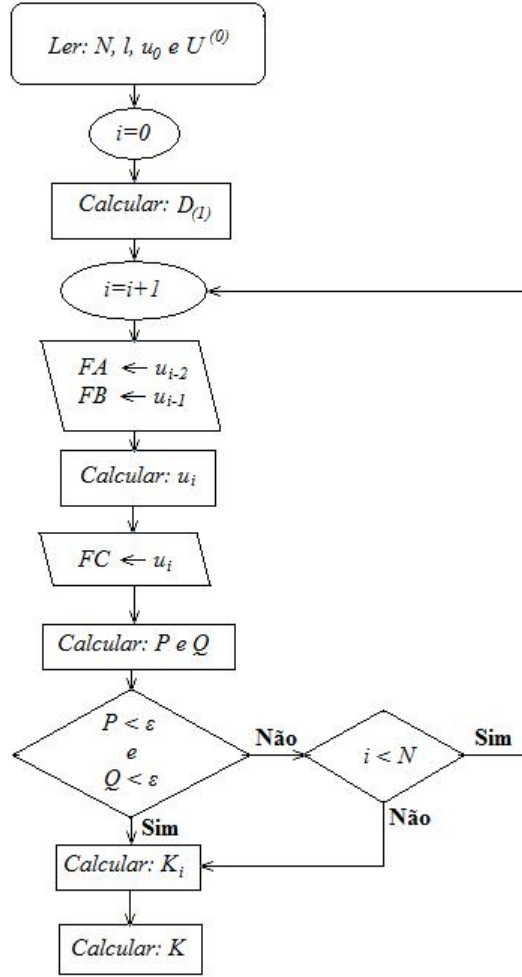


Figura 5.1: Organograma do processo iterativo MCFMOD

5.8 O programa XSEC3D

O programa XSEC3D calcula a matriz T a partir das componentes $\left[K_{k_j k_i} \right]_{l'm'}$ geradas pelo programa MCFMOD. A matriz T no sistema

de coordenada da molécula (sistema de corpo BF) é dada por

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = \frac{1}{k} \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} i^{l'-l} [T_{k_j k_i}]_{l'm'}^{lm} Y_{lm}(\hat{k}_f) Y_{l'm'}^*(\hat{k}_i) \quad (5.64)$$

onde $[T_{k_j k_i}]_{l'm'}^{lm}$ se relaciona com $[K_{k_j k_i}]_{l'm'}^{lm}$ pela expressão

$$[T_{k_j k_i}]_{l'm'}^{lm} = -\frac{2}{\pi} \sum_{l''m''} \left[(1 - iK_{k_j k_i})^{-1} \right]_{l''m''}^{lm} [K_{k_j k_i}]_{l'm'}^{l''m''} \quad (5.65)$$

como precisa-se descrever a matriz $T_{k_f k_i}$ no sistema de laboratório (LF), têm-se que usar uma matriz de rotação que relaciona o sistema de corpo (BF) com o sistema de laboratório (LF), dada por

$$T_{k'_f k'_i} = -\frac{1}{2\pi^2} \sum_{\substack{lm \\ l'_m \\ m_1}} [a]_{l'_m}^{lm} D_{m_1 m}^l(\alpha\beta\gamma) D_{0m'}^{*l'}(\alpha\beta\gamma) Y_{l,m_1}(\hat{k}'_f) \quad (5.66)$$

onde vínculo-se que $\hat{k}'_i = \hat{z}'$, ficando

$$Y_{l'm'_1}^*(\hat{k}'_i) = \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \delta_{m'_1 0} \quad (5.67)$$

e

$$[a]_{l'm'}^{lm} = -\frac{1}{k} (\pi)^{-\frac{3}{2}} i^{l'-l} \sqrt{2l'+1} [T_{k_f k_i}]_{l'm'}^{lm} \quad (5.68)$$

sendo $[a]_{l'm'}^{lm}$ chamados de "coeficientes dinâmicos" e $D_{m'm}^l(\alpha\beta\gamma)$ as matrizes de rotação utilizadas na descrição de $Y_{lm}(\hat{k})$ no sistema de laboratório, como

$$Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{m_1} D_{m_1 m}^l(\alpha\beta\gamma) Y_{lm_1}(\hat{k}') \quad (5.69)$$

A amplitude de espalhamento é então obtida, por

$$f(\vec{k}'_f, \alpha\beta\gamma) = \sum_{l,m,l',m',l_1} [a]_{l'm'}^{lm} D_{m_1 m}^l(\alpha\beta\gamma) D_{m_0 m'}^{*l'}(\alpha\beta\gamma) Y_{l,m_1}(\hat{k}'_f) \quad (5.70)$$

logo, a seção de choque diferencial para uma orientação molecular específica $(\alpha\beta\gamma)$, fica

$$\sigma(\vec{k}_f, \alpha\beta\gamma) = \left| f(\vec{k}_f, \alpha\beta\gamma) \right|^2 \quad (5.71)$$

se considerar a média sobre todas as orientações, têm-se

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \int \sigma(\vec{k}_f, \alpha\beta\gamma) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (5.72)$$

portanto a seção de choque integral e a seção de choque de momento transferido são

$$\sigma_I = \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (5.73)$$

$$\sigma_{MT} = \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos\theta) d\Omega \quad (5.74)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento e Ω é o ângulo sólido.

5.9 O programa XSECBORN

Como as seções de choque diferenciais DCS's de espalhamentos elástico de elétrons por moléculas polares para ângulos pequenos são altos seria necessário aumentar o número de ondas parciais para corrigir essa distorção, porém existem limites computacionais intrínsecos cerceando este aumento. Portanto uma alternativa para atenuar o aumento das DCS's para ângulos pequenos consiste em incluir a expansão "Born-closure" onde a contribuição de termos acima do truncamento em ondas parciais são obtidos pela inclusão de um potencial analítico.

Na aproximação de "Born-closure" a matriz de espalhamento T é dada por

$$T = \left\{ \frac{1}{k} \sum_{\substack{l_m \\ l'm'}} i^{l-l'} [T^{MCF}]_{l'm'}^{l_m} Y_{lm}(\hat{k}_f) Y_{l'm'}^*(\hat{k}_i) \right\} + T^{Born} - \left\{ \frac{1}{k} \sum_{\substack{l_m \\ l'm'}} i^{l-l'} [T^{Born}]_{l'm'}^{l_m} Y_{lm}(\hat{k}_f) Y_{l'm'}^*(\hat{k}_i) \right\} \quad (5.75)$$

e observa-se a inclusão de uma contribuição para a matriz T que não é expandida em ondas parciais, esta contribuição se refere à matriz T na primeira aproximação de Born para um potencial dado na forma

$$V(\vec{r}) = \frac{p \cos \gamma}{r^2} \quad (5.76)$$

onde \vec{p} é o momento de dipolo da molécula e γ o ângulo entre \vec{r} e \vec{p} . A matriz T^{Born} é dada por

$$T^{Born} = \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (5.77)$$

onde $U = 2V$. A matriz T^{Born} é equivalente a uma expansão em ondas parciais completa ($l = 0, 1, \dots, \infty$) logo, estar-se-ia considerando duas vezes para valores $l \leq l_{max}$ se não subtraísse o terceiro termo na equação (5.75).

Capítulo 6

Aplicações e resultados

Para testarmos nossos resultados teóricos vamos compará-los com resultados experimentais presentes na literatura. Para isso dividimos esse capítulo em três seções. Na seção 6.1, comparamos nossos resultados teóricos com os dados experimentais presente na literatura para a molécula de hidrogênio H_2 pois, é o sistema molecular mais simples presente na natureza. Na seção 6.2 enfocamos, à comparação, para a molécula de água H_2O devido a disponibilidade de dados e importância para a humanidade. E finalmente na seção 6.3, apresentamos as comparações para a molécula do ácido fórmico $HCOOH(CH_2O_2)$, porque após uma longa pesquisa bibliográfica concluímos ser a molécula mais adequada, devido ao crescente interesse nos estudos biológicos.

Podemos distinguir os erros apresentados neste trabalho em dois tipos, os erros teóricos, intrínsecos aos cálculos realizados e os erros experimentais pertinente a medida.

O erro teórico surge das aproximações feitas na equação do problema de espalhamento elétron-molécula no qual podemos classificá-lo de duas maneiras:

- (a) Devido à substituição no Hamiltoniano do termo de interação de troca por um potencial de troca modelo e também a inclusão de um potencial modelo de polarização-correlação para corrigir o congelamento do alvo molecular no tratamento Hartree-Fock.
- (b) Devido à natureza do processo iterativo, pois a solução do problema possui uma limitação intrínseca ao processo. Ao acompanhar uma iteração para a iteração seguinte verificamos a variabilidade do resultado, se houver convergência, isto é, pouca variação da iteração anterior para a iteração subsequente truncamos nesta iteração, no entanto por melhor que seja o resultado sempre poderíamos melhorar aumentando o número de iterações.

O erro experimental está presente devido à natureza das medidas, visto que qualquer processo mensurável está sujeito as incertezas que podem ser devidas ao processo de medição, aos equipamentos utilizados, a influência de variáveis que não estão sendo medidas e, também, ao operador.

6.1 A Molécula de Hidrogênio H_2

6.1.1 Considerações Preliminares

O estudo do espalhamento elástico de elétrons por molécula de hidrogênio H_2 tem sido objeto de um amplo estudo experimental e teórico nos últimos anos. O motivo da molécula de hidrogênio H_2 ser amplamente estudada consiste no fato que a mesma, é a molécula mais simples na natureza sendo predecessora de sistemas moleculares maiores e mais complexos.

A molécula de hidrogênio H_2 serviu como um termômetro para as modificações realizadas no programa pois, como é hábito na física teórica ao desenvolver qualquer modificação ou inclusão de um modelo teórico realizam-se testes que comprovem se os modelos estão adequados ou se precisam de ajustes, comparando-os com os resultados que se têm.

A molécula de hidrogênio H_2 , além de sua simplicidade, apresenta grande importância para várias áreas da ciência. A seção de choque elástica do H_2 é um parâmetro necessário para calcular a energia de transporte na atmosfera de Júpiter e Saturno [51] onde a atmosfera é constituída basicamente de H_2 . O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo e 90% de toda a matéria visível. Na temperatura ambiente é um gás diatômico inflamável, incolor, inodoro, insípido e insolúvel em água. O gás de hidrogênio H_2 é menos denso que o ar e foi muito usado em balões e dirigíveis no início do século passado, porém por ser altamente inflamável seu uso foi limitado. Reage violentamente com o oxigênio.

tamente com o flúor e cloro, especialmente com o flúor, com o qual a reação é tão rápida e imprevisível que não se pode controlar. A energia necessária para inflamá-lo é muito pequena e, em algumas condições, pode ocorrer auto-inflamação. O gás de hidrogênio H_2 se queima no ar com uma chama muito quente e quase invisível e emite uma luz pouco radiante na faixa do espectro visível, e por isso, não é possível perceber sua existência facilmente.

A molécula de Hidrogênio H_2 é uma molécula linear, extremamente simétrica pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$ e é descrita por funções SCF-RHF (campo auto-consistente Hartree-Fock) obtida pelo GAMESS [12] resultando a energia de **-1,13212 u.a**; Se compararmos com o valor citado pelo Szabo [48] de **-1,11672 u.a** observamos um desvio de aproximadamente de 1% entre eles. Também fazemos uso em nossos cálculos da polarizabilidade $\alpha_0 = 5,18u.a$ e $\alpha_2 = 1,20u.a$ geradas no trabalho de Padial *e col.* [9], requerido no potencial modelo de correlação-polarização e para o potencial de troca modelo *gás de elétrons livre de Hara* (FEG) usamos o potencial de ionização dado por Ashok *e col.* [49] de $I_P = 1,065u.a$. Os orbitais moleculares foram obtidos usando essencialmente o conjunto de base de Dunning [61], tabela 6.1. A posição dos átomos na formação da molécula de H_2 , exposto na tabela 6.2, foram obtidas por Marrison *e col.* [50], no qual utilizaram o método do campo auto-consistente (SCF) para otimizar a geometria de equilíbrio.

Átomos	Tipo de funções	α	N
H	s	19,2384	0,032828
		2,89872	0,231204
		0,653472	0,817226
	s	0,163064	1,0
	p	26,79	0,018254
		5,956	0,116461
		1,707	0,390178
		0,5314	0,6371026
	p	0,1654	1,0
	d	1,6	1,0
	d	0,4	1,0

Tabela 6.1: Funções de base gaussiana para a molécula de H_2

Centro Atômico	$x(a_a)$	$y(a_a)$	$z(a_a)$
H	0,000000	0,000000	-0,701000
H	0,000000	0,000000	0,701000

Tabela 6.2: Geometria Otimizada para o estado fundamental da molécula de hidrogênio H_2 .

6.1.2 Resultados e discussões

As seções de choque diferenciais (DCS)

Nessa seção expomos a seção de choque diferencial (DCS) calculada neste trabalho usando o método das frações continuadas (MCF) com o potencial de correlação-polarização concomitantemente com três tipos de potenciais de troca:

- (a) Potencial de troca "exato" ou "efetivo" - $MCF(exato)$
- (b) Potencial de troca modelo FEG (modelo gás de elétrons livre de Hara) - $MCF(feg)$

(c) Potencial de troca modelo SEMI (modelo semi-clássico) - $MCF(semi)$

Os resultados obtidos pelo MCF com os respectivos potenciais de troca são comparados com resultados experimentais contidos na literatura. Para a energia de **1,0 eV** comparamos os resultados calculados com os dados de Brunger *e col.* [45] e Furst *e col.* [46]. Como podemos notar na figura 6.1 a curva $MCF(exato)$ se aproxima mais dos dados de Brunger *e col.* enquanto que a curva $MCF(semi)$ aproxima-se mais dos dados de Furst *e col.*. No entanto para a curva $MCF(feg)$ notamos uma diferença substancial em relação aos dados experimentais, além de não apresentar para ângulos pequenos o formato observado no $MCF(exato)$ e $MCF(semi)$, isto é, uma leve saliência entre 0° a 20° . O formato das três curvas se assemelham muito a não ser pelo fato de estarem deslocados verticalmente entre si. A curva $MCF(semi)$ está deslocada para a esquerda, porém na mesma altura em relação aos dados de Brunger *e col.* nos fazendo acreditar que em determinados estudos podemos utilizar o potencial de troca modelo semi para descrever a interação do sistema molécula-elétron. É importante destacar que as três curvas teóricas: $MCF(exato)$, $MCF(feg)$ e $MCF(semi)$ apresentam o mesmo l para as expansões das funções das ondas parciais, isto é, $l = 7$.

Para a figura 6.2 apresentamos as DCS para a energia de **1,5 eV** e notamos que as três curvas possuem formato semelhante, apenas com um deslocamento na vertical, estando a curva $MCF(feg)$ acima, a curva $MCF(semi)$ no meio e a curva $MCF(exato)$ abaixo. Observamos que as três curvas apresentam um mínimo para o ângulo de aproximada-

mente de 45° e para ângulos menores que 40° as curvas $MCF(exato)$ e $MCF(semi)$ estão eqüidistante em relação aos dados de Brunger *e col.*, porém para ângulos acima de 50° a curva $MCF(exato)$ está se aproximando melhor que a curva $MCF(semi)$.

Para a figura 6.3 apresentamos as DCS para a energia de **2,0 eV** e comparamos com os dados experimentais de Brunger *e col.*, Furst *e col.* e Shyn *e col.* [47]. Notamos que as três curvas possuem formato semelhantes, com deslocamento vertical entre si, estando a curva $MCF(feg)$ acima, a curva $MCF(semi)$ no meio e a curva $MCF(exato)$ abaixo. Observamos que as três curvas apresentam um mínimo para o ângulo de aproximadamente de 60° e para ângulos maiores que 140° as três se aproximam muito. Notamos que para ângulos menores que 60° a curva $MCF(semi)$ se aproxima mais dos dados de Brunger *e col.* e Furst *e col.* que a curva $MCF(exato)$, porém a curva $MCF(exato)$ está em relação aos dados de Shyn *e col.* em melhor conformidade. Para ângulos maiores que 80° a curva $MCF(exato)$ está em melhor consonância com todos os dados experimentais.

Apresentamos na figura 6.4 as DCS para a energia de **3,0 eV** e comparamos com os dados experimentais de Brunger *e col.* e Shyn *e col.*. Notamos que as três curvas possuem formato com deslocamento na vertical entre si e observamos que as três curvas apresentam um mínimo para o ângulo de aproximadamente de 80° e para ângulo menores que 50° fica impressionante a semelhança entre as curvas $MCF(semi)$ e $MCF(exato)$. Em relação a análise com os dados experimentais notamos que a curva $MCF(exato)$ apresenta melhor concordância com os

dados de Brunger *e col.* e Shyn *e col.*.

Apresentamos na figura 6.5 as DCS para a energia de **5,0 eV** e comparamos com os dados experimentais de Brunger *e col.*, Furst *e col.* e Shyn *e col.*. Notamos que as três curvas possuem formato semelhantes, apenas com um ligeiro deslocamento na vertical entre si. Observamos que as três curvas apresentam um mínimo para o ângulo de aproximadamente de 100° e para ângulo menores que 100° fica impressionante como as três se aproximam. Para ângulo maiores que 100° notamos um distanciamento entre as curvas sendo que a curva $MCF(exato)$ se aproxima mais dos dados de Shyn *e col.* enquanto que a curva $MCF(feg)$ se aproxima mais dos dados de Brunger *e col.* e Furst *e col.*.

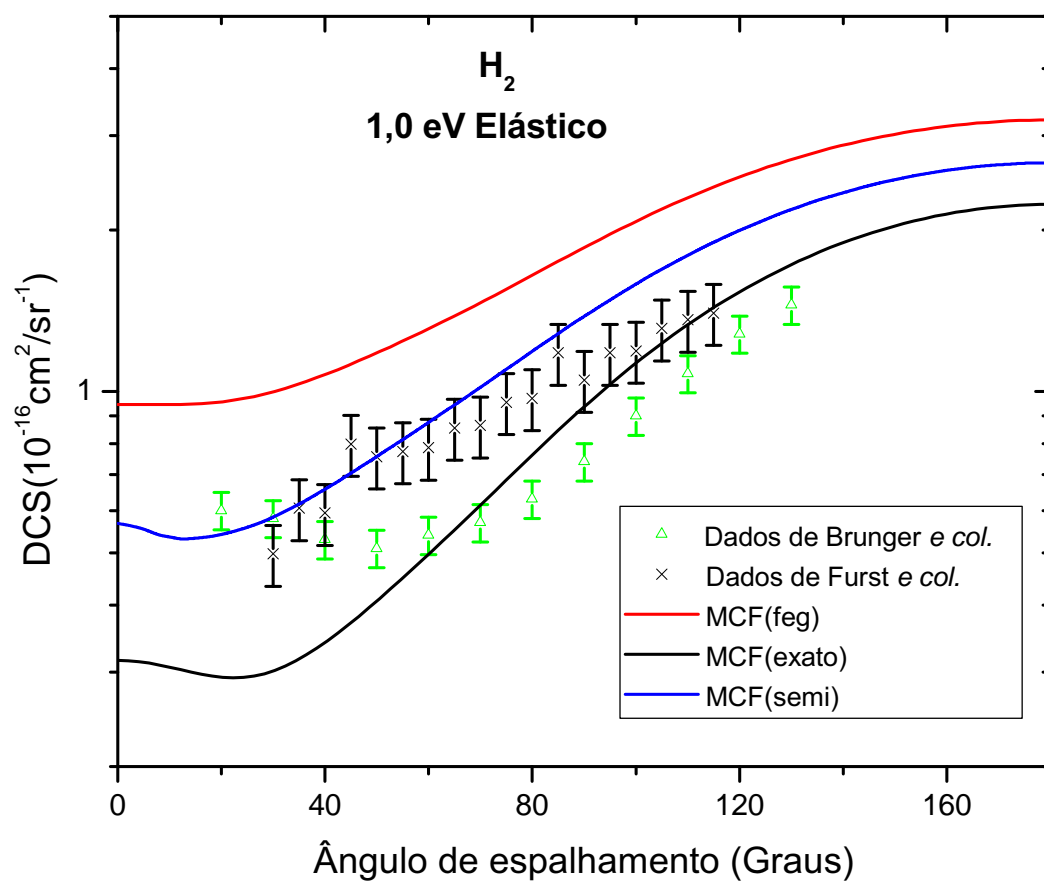


Figura 6.1: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 1,0 eV

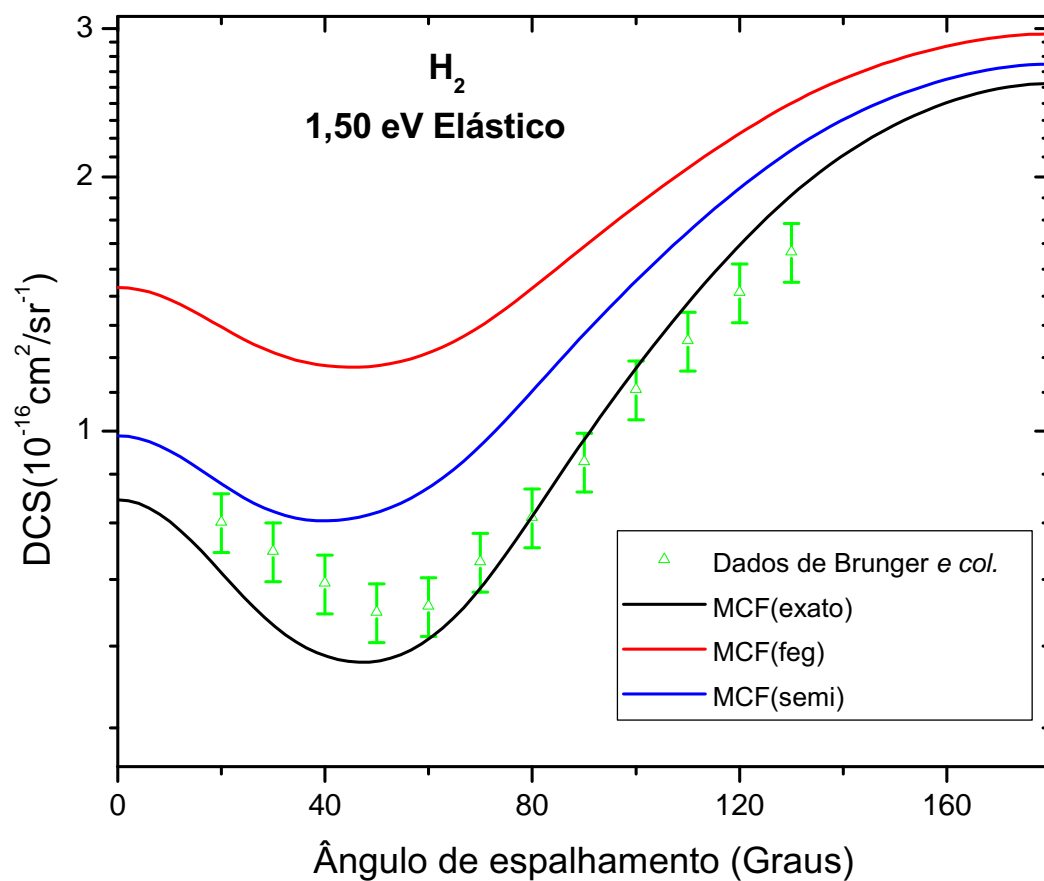


Figura 6.2: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 1,50 eV

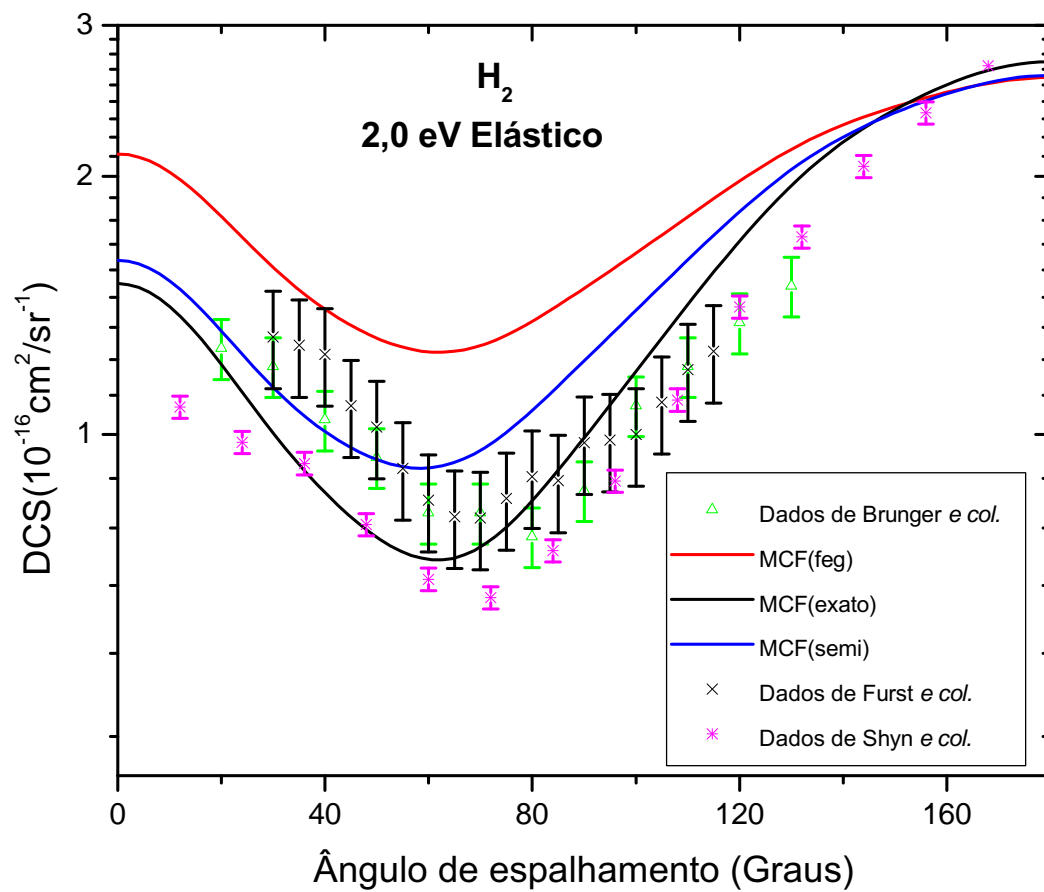


Figura 6.3: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 2,0 eV

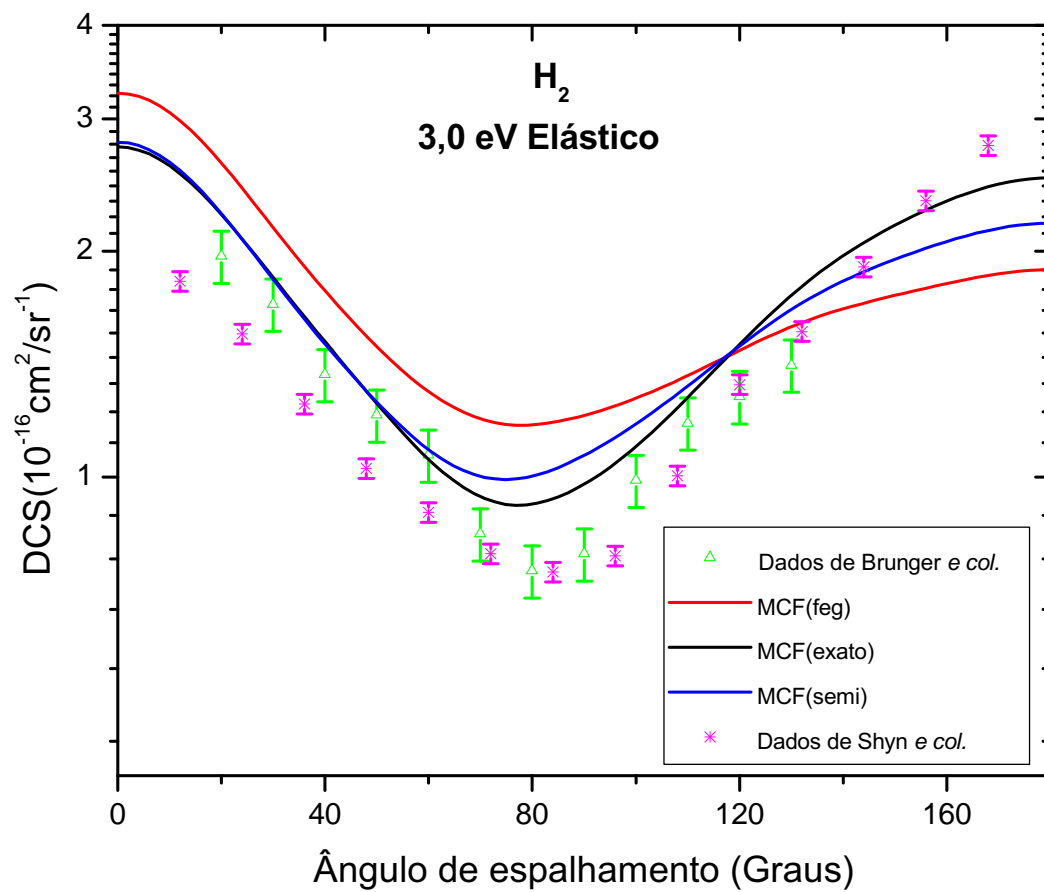


Figura 6.4: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 3,0 eV

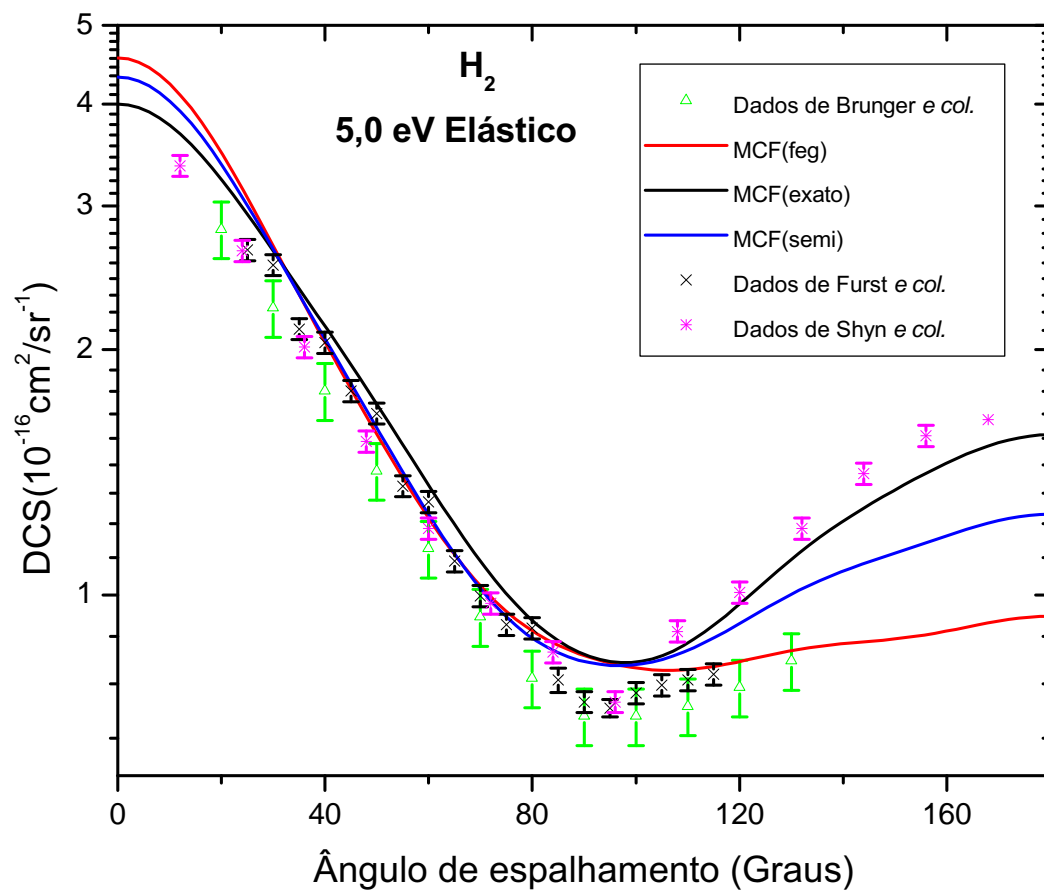


Figura 6.5: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2) com energia do elétron incidente de 5,0 eV

As seções de choque de momento transferido (MTCS) e as seções de choque integrais (ICS)

Na figura 6.6 notamos que a curva $MCF(exato)$ apresenta um aspecto crescente até a energia de 3,5 eV e em seguida decrescente. Para a curva $MCF(semi)$ observamos um aspecto suave decrescente a partir de 1,0 eV contudo para a curva $MCF(feg)$ apresenta um aspecto decrescente vertiginoso iniciando de um valor bem acima que a curva $MCF(semi)$. Para energia acima de 4,0 eV notamos que as três curvas se assemelham, sendo que a curva $MCF(exato)$ acima, a curva $MCF(semi)$ na região intermediária e $MCF(feg)$ abaixo. Em relação a comparação das curvas obtidas com os dados experimentais notamos que dentro dos erros experimentais as curvas $MCF(exato)$ e $MCF(semi)$ estão num mesmo patamar de conformidade.

Na figura 6.7 notamos que a curva $MCF(exato)$ apresenta um aspecto crescente até a energia de 2,0 eV e em seguida decrescente. Para a curva $MCF(semi)$ observamos um aspecto suave decrescente a partir de 1,0 eV contudo para a curva $MCF(feg)$ apresenta um aspecto decrescente vertiginoso iniciando acima que a curva $MCF(semi)$. Para energia acima de 3,0 eV notamos que as três curvas decrescem monotonicamente assemelhando-se, sendo que a curva $MCF(exato)$ abaixo, a curva $MCF(semi)$ na região intermediária e $MCF(feg)$ acima. Em relação a comparação das curvas obtidas com os dados experimentais notamos que dentro dos erros experimentais a curva $MCF(exato)$ apresenta melhor grau de conformidade.

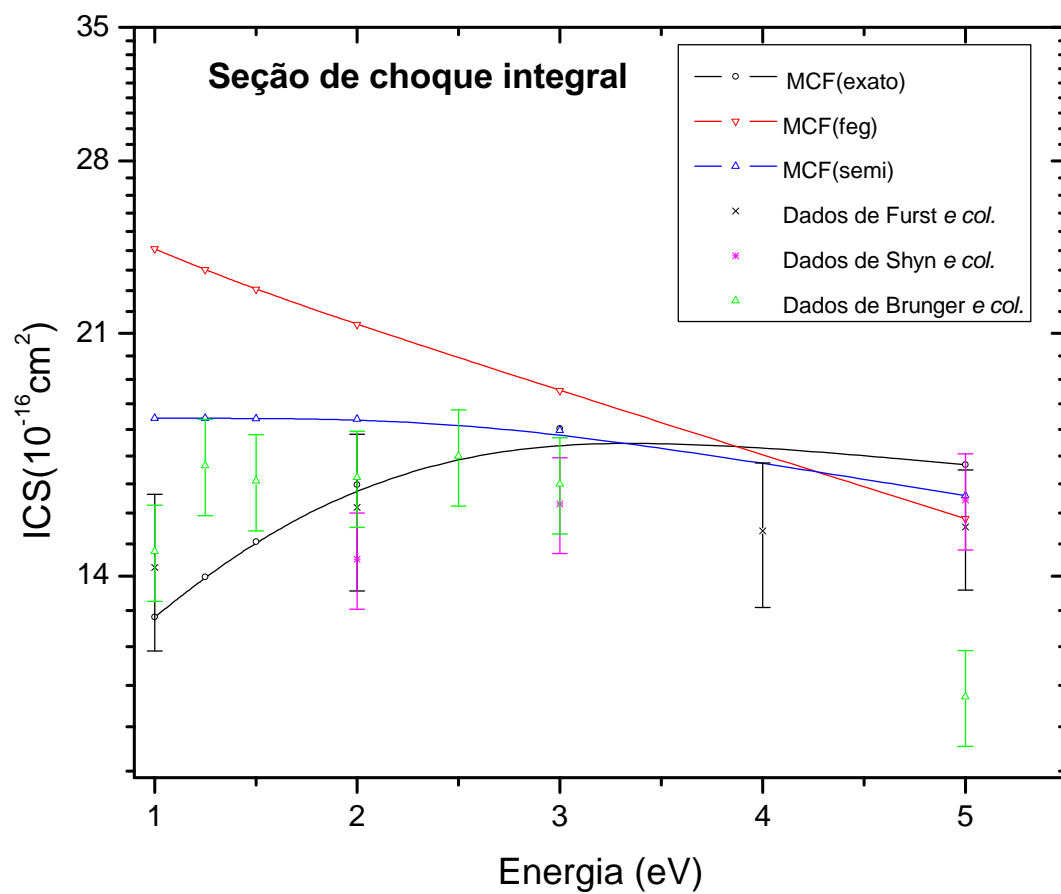


Figura 6.6: Seção de choque integral para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2)

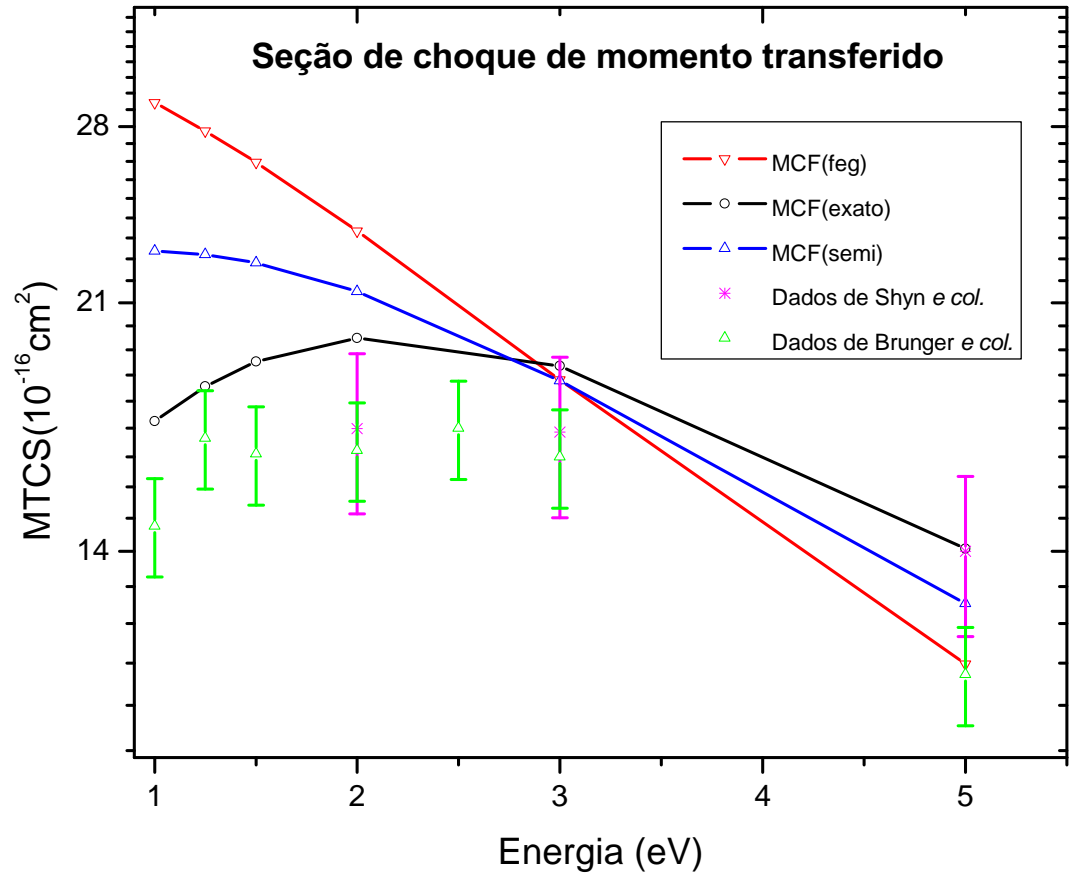


Figura 6.7: Seção de choque de momento transferido para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de hidrogênio (H_2)

6.2 A molécula da Água H_2O

6.2.1 Considerações preliminares

A água é uma substância abundante na Terra, cobrindo cerca de três quartos de sua superfície, sendo encontrado nos oceanos e calotas polares e também na atmosfera sob a forma de nuvens, nos continentes em rios, lagos, glaciares e aquíferos, além de estar contida em todos os organismos vivos [32]. A água possui fórmula química H_2O também designada por hidróxido de hidrogênio, monóxido de di-hidrogênio ou protóxido de hidrogênio. A água é a terceira molécula mais abundante no universo após da H_2 e CO , e tem o principal papel na formação e desenvolvimento dos organismos vivos.

A água apresenta propriedades que são fundamentais para a vida, por exemplo: É um bom solvente; Apresenta uma dilatação anômala que possibilita à manutenção da vida em águas frias; É uma substância estável na atmosfera e exerce importante função na absorção da radiação infravermelha, crucial no efeito estufa; A água possui um calor específico alto que funciona como regulador do clima global.

O estudo do espalhamento elétron-molécula para H_2O tem sido alvo em vários grupos experimentais [44, 34, 76, 36] e teóricos [37, 38, 39, 40] há muito tempo. Recentemente o conhecimento da seção de choque elástica da molécula da água foi fundamental para modelar a quebra do DNA que ocorre em tecidos biológicos ao serem bombardeados por elétrons de baixa energia [41, 42], além das muitas aplicações na Física

do Plasma e Astrofísica.

A molécula da água H_2O pertence ao grupo de simetria C_{2v} , com um eixo de rotação C_2 , passando pelo oxigênio e pelo ponto médio dos dois hidrogênios. Possui também dois planos verticais, um contendo a molécula, e outro, perpendicular ao plano molecular que passa pelo eixo C_2 , conforme representado na figura 6.8.

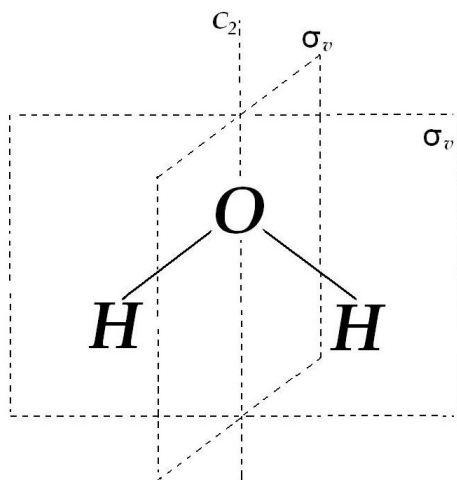


Figura 6.8: Molécula da água H_2O

Para a posição dos átomos na formação da molécula da água H_2O usamos a geometria experimental dada por Varella *e col.* [40] cujos valores são mostrados na tabela 6.3. Esses valores foram usados para obter os orbitais moleculares **MO's**.

Os orbitais moleculares **MO's** dessa molécula foram descritos por funções SCF-RHF (campo auto-consistente Hartree-Fock) obtidos pelo GAMESS [12] resultando a energia de **-76,05696 u.a.** Se compararmos

Centro Atômico	$x(a_a)$	$y(a_a)$	$z(a_a)$
O	0,000000	0,000000	0,000000
H	1,431000	0,000000	1,108000
H	-1,431000	0,000000	1,108000

Tabela 6.3: Geometria experimental para o estado fundamental da água H_2O .

com o valor citado por Gianturco *e col.* [39] de **-76,0540 u.a** observamos que os resultados estão semelhantes. O momento de dipolo obtido foi **1,985079 D** e se comparado com o valor experimental de Danjo *e col.* [36] de **1,84 D**, chegamos a uma diferença aproximadamente de 8%, no entanto se compararmos com o valor teórico de Varela *e col.* [40] cujo valor é **1,990 D**, vemos uma extrema semelhança. Também fazemos uso da polarizabilidade dada por Ashok *e col.* [49] de $\alpha_0 = 11,0 u.a$ usado no potencial modelo de correlação-polarização, embora segundo o trabalho de Machado *e col.* [43] desprezam o efeito da polarização devido ao elevado momento de dipolo presente. Para o potencial de troca modelo gás de elétrons livre de Hara usamos o potencial de ionização dado por Ashok *e col.* [49] de $I_p = 0,9391 u.a$. E finalmente para a obtenção dos orbitais moleculares usamos basicamente o conjunto de base de Dunning [61] completadas por funções, expostas na tabela 6.4.

Átomos	Tipo de funções	α	N
O	s	7816,54	1,0
	s	1175,82	1,0
	s	273,188	1,0
	s	81,1696	1,0
	s	27,1836	1,0
	s	9,5322	1,0
	s	3,4136	1,0
	s	0,9398	1,0
	s	0,2846	1,0
	s	0,095	1,0
	s	0,0316	1,0
	p	35,1832	1,0
	p	7,904	1,0
	p	2,3051	1,0
	p	0,7171	1,0
	p	0,2137	1,0
	p	0,0737	1,0
	p	0,0254	1,0
	p	0,005	1,0
	d	2,0	1,0
	d	0,85	1,0
	d	0,32	1,0
	d	0,128	1,0
	d	0,06	1,0
H	s	13,3615	1,0
	s	2,0133	1,0
	s	0,453757	1,0
	s	0,123317	1,0
	s	0,05	1,0
	p	5,3287	1,0
	p	0,89892	1,0
	p	0,2	1,0
	p	0,01	1,0
	d	0,75	1,0

Tabela 6.4: Funções de base gaussiana para a molécula de H_2O

6.2.2 Resultados e discussões

As seções de choque diferenciais (DCS)

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos pelo MCF usando o potencial de polarização-correlação concomitantemente com os respectivos potenciais de troca (exato, *feg* e *semi*) e comparamos com resultados experimentais contido na literatura. Para as curvas $MCF(exato)$, $MCF(feg)$ e $MCF(semi)$ usamos $l = 6$ na expansão em ondas parciais e complementamos com Born-closure para $l > 6$.

Na figura 6.9 mostramos as DCS's para a energia de **4,0 eV** e comparamos os resultados calculados com os dados de Cho *e col.* [44], Khakoo *e col.* [75], Danjo e Nishimura [36], Shyn e Cho [34]. Notamos que a curva $MCF(exato)$ está acima das outras duas e com um grau de suavidade maior. A curva $MCF(feg)$ encontra-se mais próxima dos dados experimentais e apresenta uma leve oscilação em torno de 60° , além de possuir um mínimo para o ângulo de aproximadamente 80° . A curva $MCF(semi)$ apresenta o formato semelhante da curva $MCF(feg)$ com um ligeiro deslocamento vertical para acima. Notamos que as três curvas estão afastadas dos dados experimentais no entanto apresentam as mesmas características.

Para a energia de **6,0 eV**, figura 6.10, comparamos os resultados calculados com os dados de Cho *e col.* [44], Johnstone e Newell [76], Danjo e Nishimura [36], Shyn e Cho [34]. Como podemos notar na figura 6.10 a curva $MCF(exato)$ se encontra mais abaixo que as outras duas. A curva $MCF(feg)$ encontra-se mais próxima dos dados expe-

rimentais e apresenta um mínimo para o ângulo de aproximadamente 130^0 bem próximo do mínimo dos dados experimentais, em torno de 120^0 . A curva $MCF(semi)$ apresenta o mesmo formato que a curva $MCF(feg)$ com um ligeiro deslocamento vertical para acima, possuindo inclusive seu mínimo na mesma região. Notamos que as três curvas estão próximas dos dados experimentais e possuem as mesmas características quanto ao formato, no entanto a curva $MCF(exato)$ têm seu mínimo deslocado para a esquerda em relação as outras duas e se compararmos com o mínimo dos dados experimentais as curvas $MCF(feg)$ e $MCF(semi)$ estão bem mais contíguas.

Para a energia de **8,0 eV**, figura 6.11, comparamos os resultados calculados com os dados de Cho *e col.* [44], Khakoo *e col.* [75], Danjo e Nishimura [36], Shyn e Cho [34]. Como podemos notar na figura 6.11 a curva $MCF(feg)$ encontra-se mais próxima dos dados experimentais que as outras e apresenta um mínimo para o ângulo de aproximadamente 100^0 bem próximo do mínimo dos dados experimentais, em torno de 120^0 . A curva $MCF(semi)$ apresenta formato semelhante a curva $MCF(exato)$ com um ligeiro deslocamento vertical para acima, possuindo inclusive seus mínimos bem mais pronunciados que a curva $MCF(feg)$. Notamos que as três curvas estão próximas dos dados experimentais e possuem as mesmas características quanto ao formato.

Para a energia de **50,0 eV**, figura 6.12, comparamos os resultados calculados com os dados de Cho *e col.* [44], Khakoo *e col.* [75] e Johnstone e Newell [76]. Como podemos notar na figura 6.12 a curva $MCF(exato)$ e $MCF(feg)$ encontram-se próxima dos dados experimentais e apresen-

tam um mínimo para o ângulo de aproximadamente 100^0 bem próximo do mínimo dos dados experimentais. A curva $MCF(feg)$ apresenta formato semelhante que a curva $MCF(exato)$ com um ligeiro deslocamento vertical para acima. Notamos que as três curvas estão próximas dos dados experimentais e possuem as mesmas características quanto ao formato.

O grande aumento nos resultados da DCS's notado em todas as figuras para ângulos pequenos se deve ao forte momento de dipolo permanente da molécula e para tentar reproduzir o forte momento de dipolo complementamos com Born-closure.

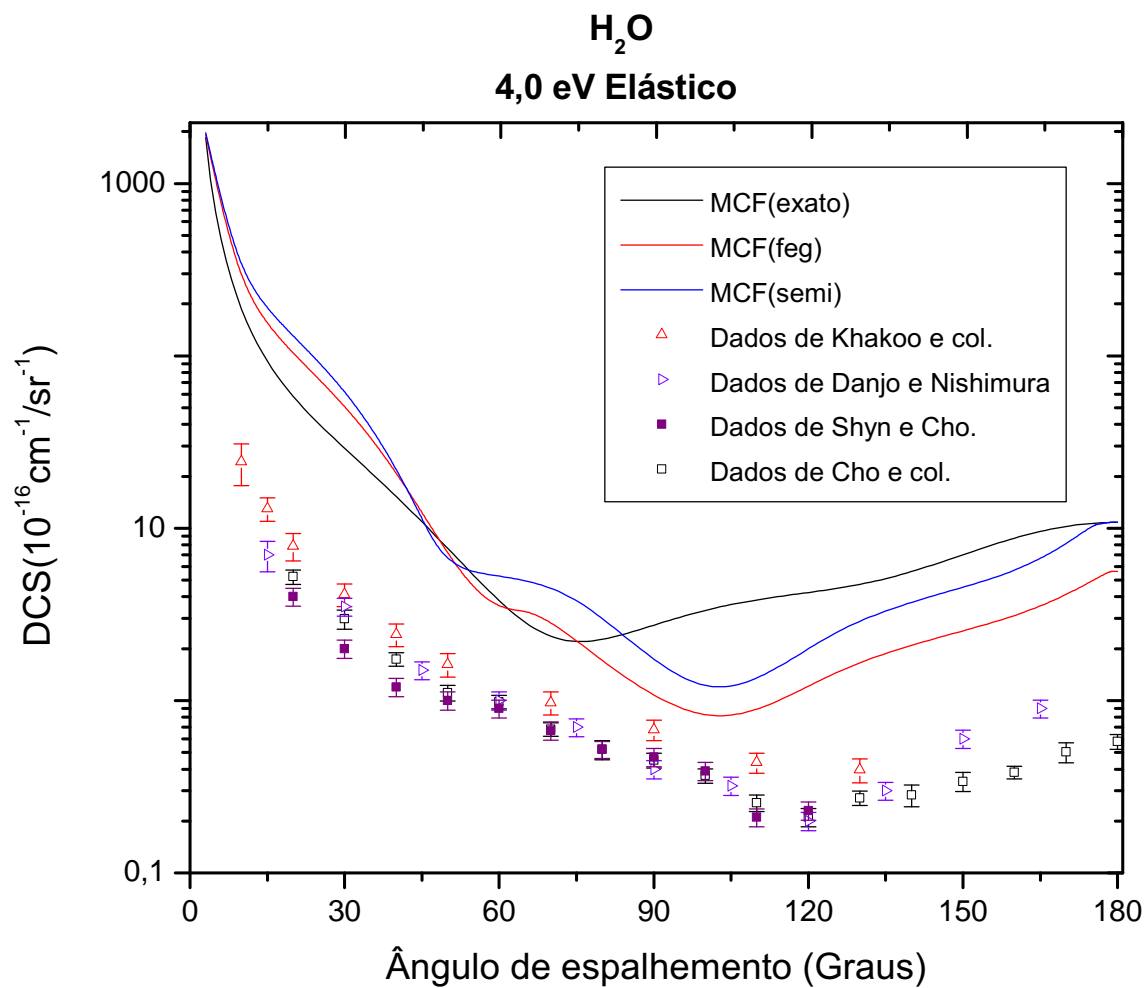


Figura 6.9: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 4,0eV

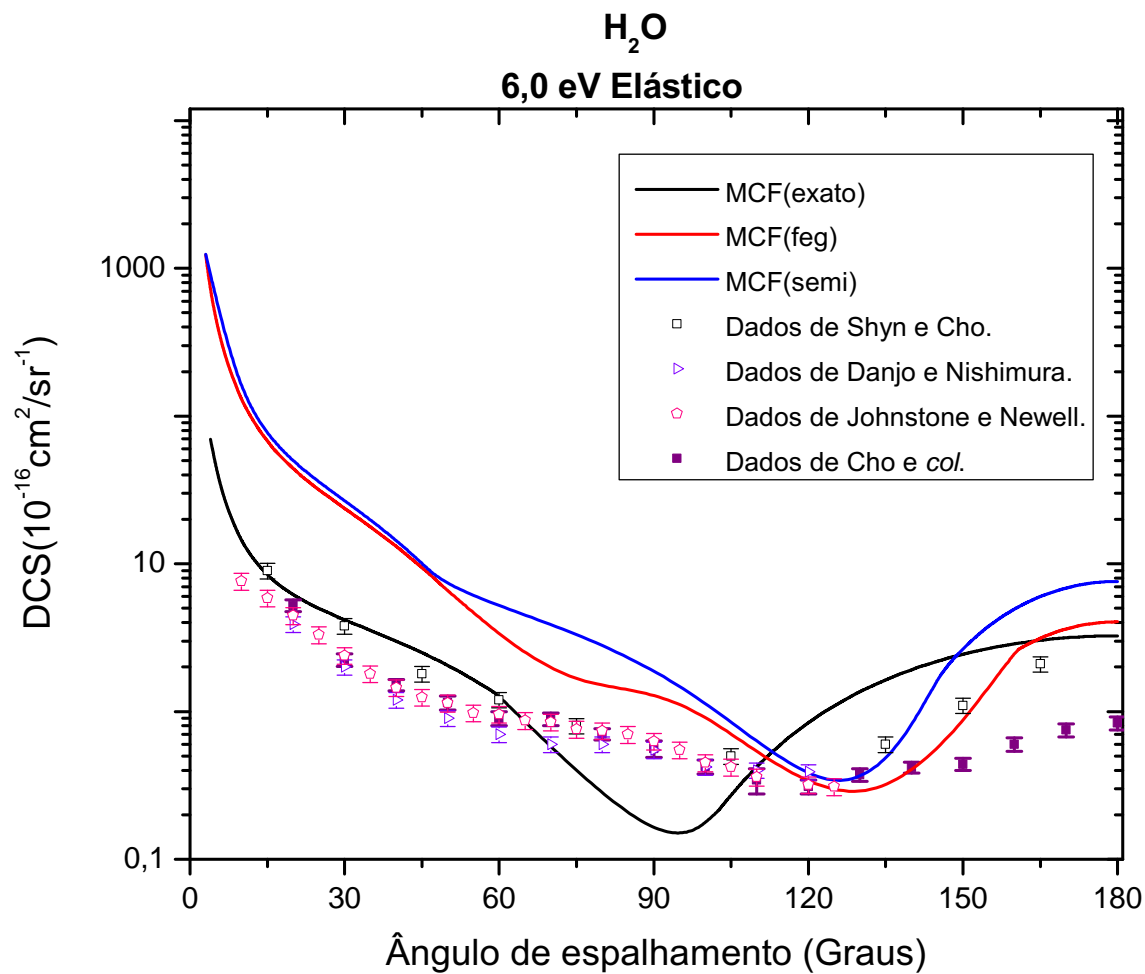


Figura 6.10: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 6,0eV

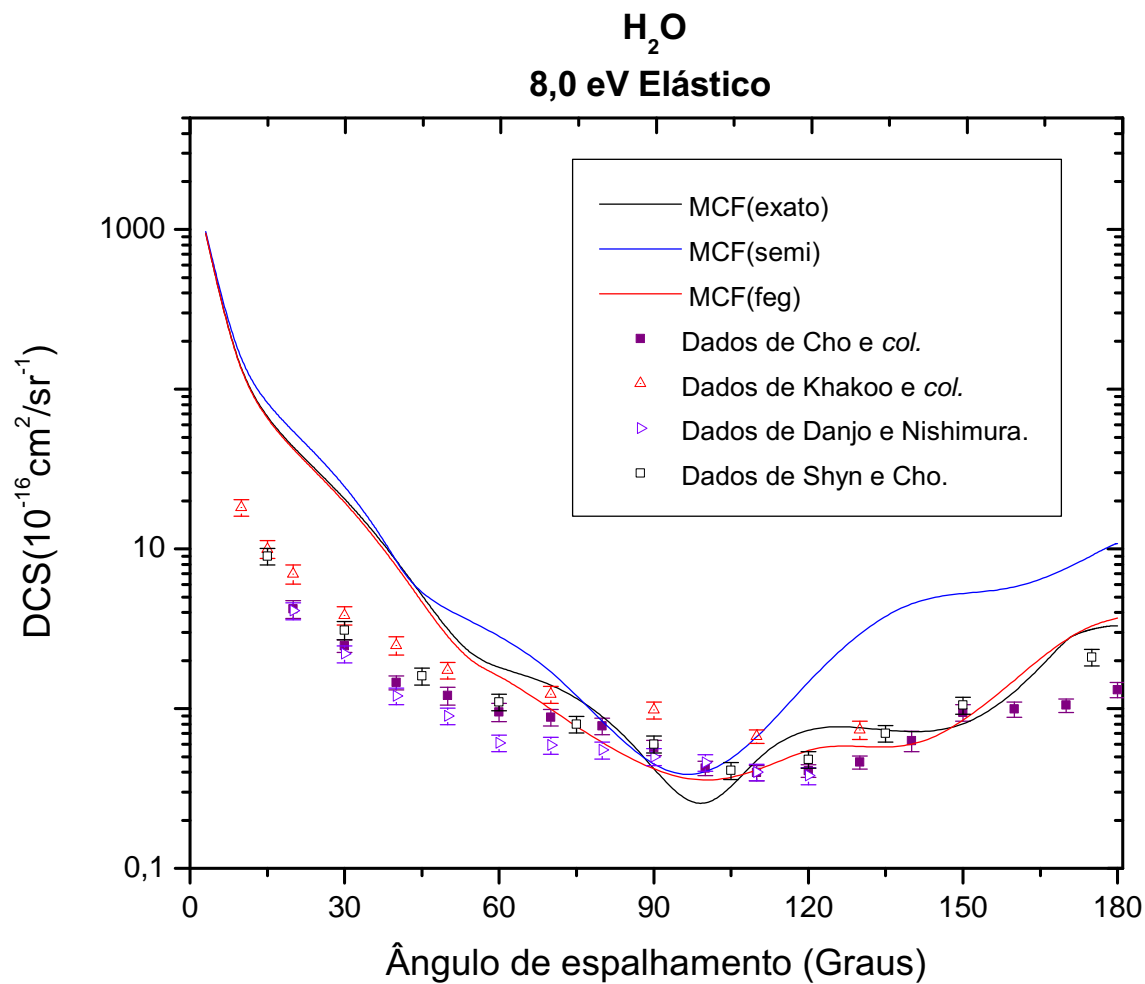


Figura 6.11: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 8,0eV

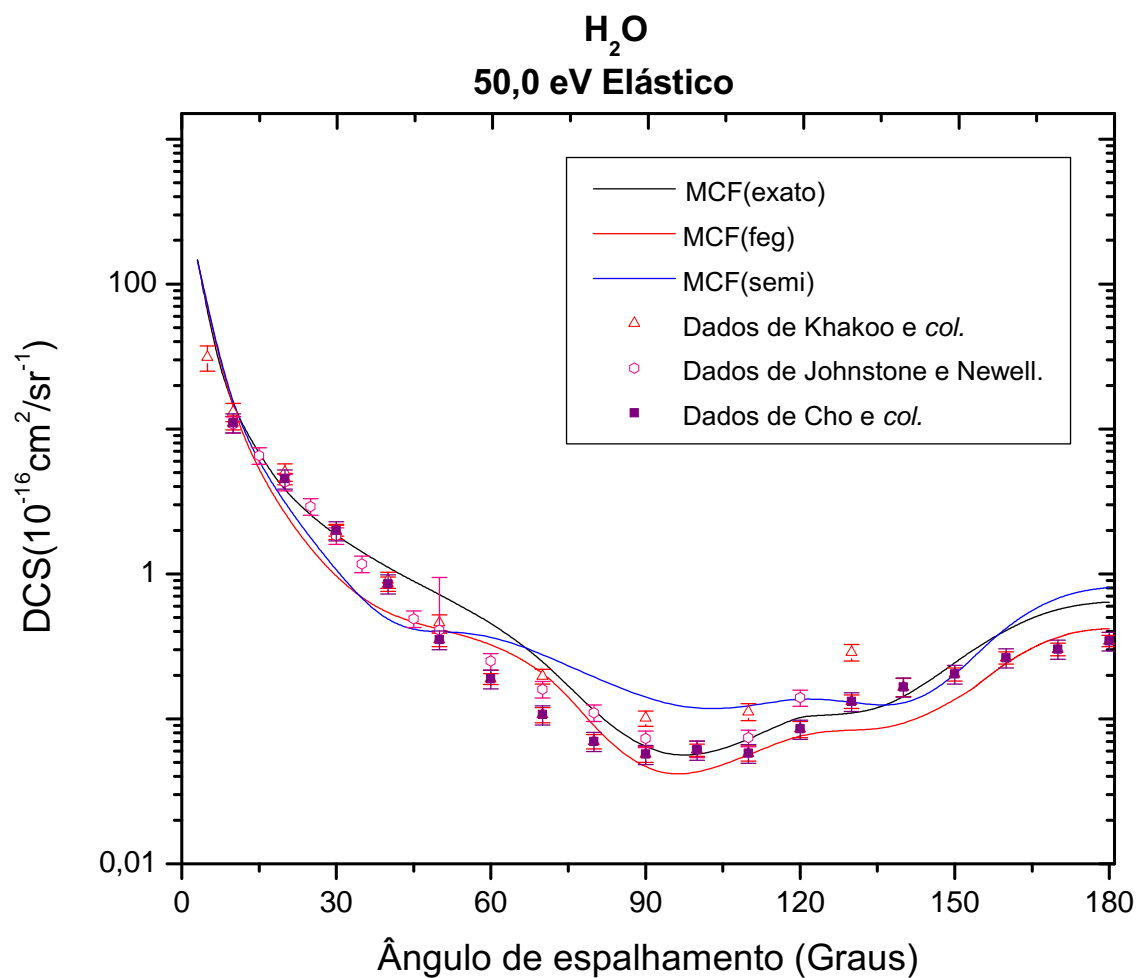


Figura 6.12: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O) com energia do elétron incidente de 50,0 eV

As seções de choque integrais (ICS)

Na figura 6.13 apresentamos a **seção de choque integral** (ICS) usando o MCF com o potencial de correlação-polarização concomitantemente com os respectivos potenciais de troca modelo. Notamos que as três curvas apresentam um aspecto decrescente. Para energias abaixo de **20eV** notamos que a curva $MCF(feg)$ se aproxima muito da curva $MCF(exato)$. Notamos também que as três curvas se assemelham quanto ao formato, porém em relação aos dados experimentais de Cho *e col.* [44], Khakoo *e col.* [75], Johnstone e Newell [76] e Shyn e Cho [34] há uma grande diferença possivelmente devido ao enorme momento de dipolo da molécula fazendo com que a seção de choque diferencial (DCS) aumente significativamente para ângulos pequenos ocasionando um aumento generalizado na seção de choque integral (ICS).

Seção de choque integral elástica para a molécula de água (H_2O)

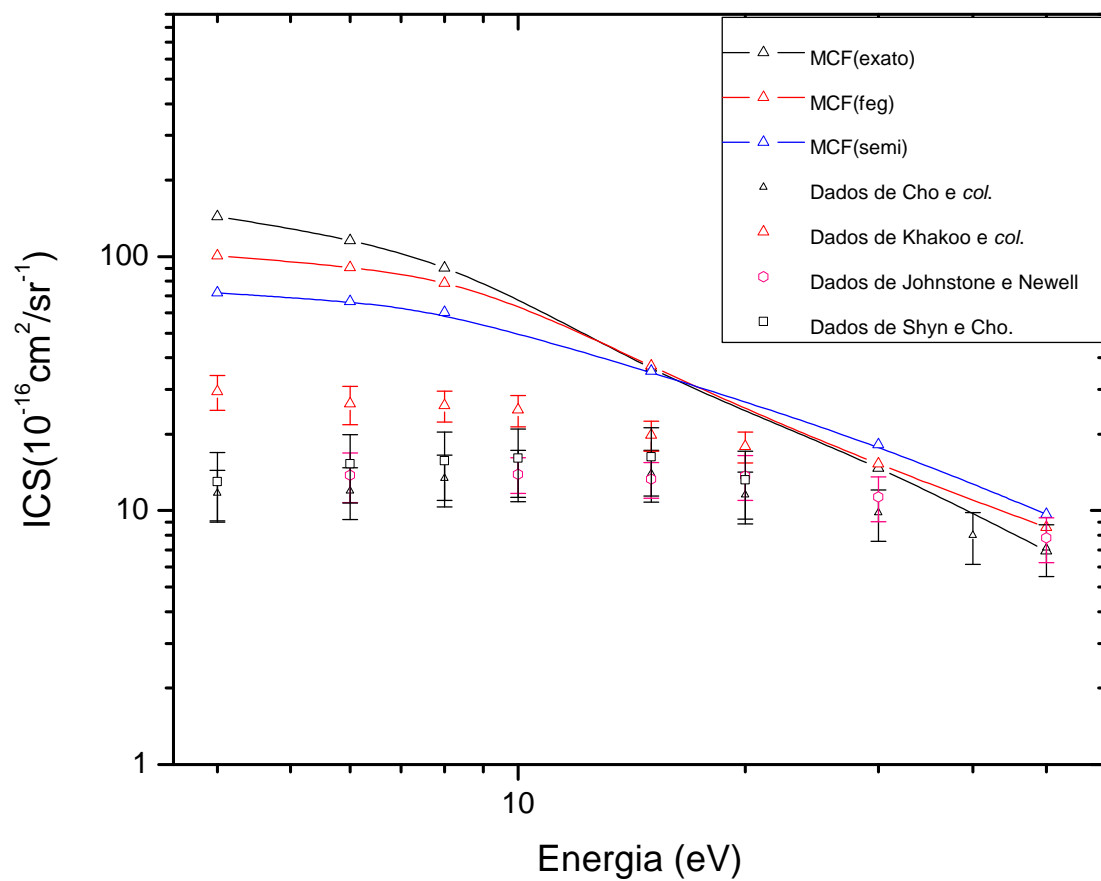


Figura 6.13: Seção de choque integral para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de água (H_2O).

6.3 Ácido Fórmico $CH_2O_2(HCOOH)$

6.3.1 Considerações Preliminares

Os pesquisadores que estudam a **física da colisão**, especificamente processos de espalhamento de baixa energia, têm renovado seus interesses neste tema devido a descobertas recentes sobre danos causados em biomoléculas [52] em espalhamentos de baixa energia. Embora tradicionalmente se pensava que os danos gerados em biomoléculas se davam devido apenas para espalhamentos de altas energias, recentes experimentos de Sanches *e col.* [53, 54] têm mostrado que muitos elétrons secundários produzidos na colisão de baixa energia causam dano na biomolécula quebrando seu DNA.

O ácido fórmico CH_2O_2 , cuja forma estrutural é $HCOOH$, é um ácido orgânico de massa molar **46ua** de grande interesse para a biologia e astronomia. O ácido fórmico é um ácido monocarboxílico oficialmente conhecido como **ácido metanóico** e é o ácido orgânico mais simples encontrado na natureza, motivando nosso interesse.

Inesperadamente em meados de 1980 encontraram aglomerados de ácido fórmico no espaço interestelar [55, 56] evidenciando possíveis constructos de vida, pois o ácido fórmico têm relevância na formação de moléculas biológicas mais complexas.

Recentemente vários trabalhos experimentais e teóricos [58, 59, 60] têm focado a atenção na determinação da seção de choque de espalhamento diferencial, integral e de momento transferido. Vizcaino *e col.* [57]

obtiveram experimentalmente a seção de choque de espalhamento diferencial elástico (DCS) e usaram para calcular a seção de choque integral (ICS) e de momento transferido (MTCS).

Neste trabalho calculamos a seção de choque diferencial elástica (DCS), a seção de choque integral (ICS) e a seção de choque de momento transferido (MTCS) para a molécula de ácido fórmico $HCOOH$ usando o método das frações continuada (MCF) com potenciais de troca modelo (feg ou semi) comparando-os com os dados experimentais presentes na literatura. Para a obtenção dos orbitais moleculares usamos basicamente o conjunto de funções de base gaussiana quadraticamente integráveis dadas por Dunning [61] complementadas por funções, tabela 6.5.

Átomos	Tipo de funções	α	N
C	s	9471,	0,000776
		1398,	0,006218
		307,5	0,033575
		84,54	0,134278
		26,91	0,393668
		9,409	0,544169
	s	9,409	0,246075
		3,5	0,782844
	s	1,068	1,0
	s	0,4002	1,0
	s	0,1351	1,0
	s	0,0657	1,0
	s	0,0171	1,0
	p	25,37	0,016295
		5,766	0,102098
		1,787	0,340228
		0,6577	0,66821
	p	0,248	1,0
	p	0,09106	1,0
	p	0,03711	1,0
	d	1,3311	1,0
	d	0,3571	1,0
O	s	7817,	0,001176
		1176,0	0,008968
		273,2	0,042868
		81,17	0,14393
		27,18	0,35563
		9,532	0,461248
		3,414	0,14026
	s	9,532	-0,154153
		0,9398	1,056914
	s	0,2846	1,0
	p	35,18	0,01958
		7,904	0,1242
		2,305	0,394714
		0,7171	0,627376
	p	0,2137	1,0
	d	1,7	1,0
	d	0,425	1,0
H	s	33,64	0,025374
		5,058	0,189684
	s	0,3211	1,0
	s	0,1013	1,0
	s	0,0317	1,0

Tabela 6.5: Funções de base gaussiana para a molécula de $HCOOH$

Para a posição dos átomos na formação da molécula de $HCOOH$ usamos os cálculos de Trevisan *e col.* [52] no qual utilizaram o método do campo auto-consistente para otimizar a geometria de equilíbrio resultando nos valores expressos na tabela 6.6. O ácido fórmico é uma

Centro Atômico	$x(a_a)$	$y(a_a)$	$z(a_a)$
C	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,775100	0,000000	2,091570
O	1,428910	0,000000	-2,050200
H	-1,984090	0,000000	-0,504453
H	3,154391	0,000000	-1,558650

Tabela 6.6: Geometria Otimizada para o estado fundamental do ácido fórmico.

molécula planar pertencente ao grupo C_s . Este grupo contém apenas duas operações de simetria, uma é a identidade (E) e a outra é a reflexão (σ_h) no qual tranforma z em $-z$. O $HCOOH$ possui duas formas estáveis, a *cis* e a *trans* de acordo com a posição dos hidrogênios em relação a ligação **C-O**, figura 6.14. O formato *trans* possui menor

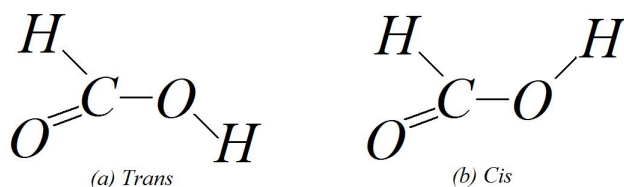


Figura 6.14: Molécula do ácido fórmico

energia de ligação [62] e é 1000 vezes mais abundante que o formato *cis*, logo é o formato *trans* que vamos nos ater neste trabalho. Nossos cálculos resultaram para o **momento de dipolo** o valor de **0,67754**

ua e se compararmos com o valor do resultado teórico calculado por Trevisan *e col.* [52] no qual obtiveram o valor de **0,678 ua** e com o valor experimental de **0,555 ± 0,070 ua** [63] observamos que nosso resultado está razoavelmente bom.

A molécula alvo foi descrita por funções SCF-RHF (campo auto-consistente Hartree-Fock) obtidas pelo GAMMES [12] resultando a energia de - **188,823473 u.a.** Se compararmos com o valor obtido por Gianturco e Luchesse [58] que obtiveram o valor de **-188,844823 u.a** observamos que nosso resultado está muito próximo, com uma diferença de aproximadamente de 0,01%. Também fazemos uso em nossos cálculos da **polarizabilidade experimental** dada por Vizcaino *e col.* [57] de α_0 = **22,5 u.a** a ser usado no potencial modelo de correlação-polarização, enquanto que para o potencial de troca modelo *gás de elétrons livre de Hara* (feg) que requer o potencial de ionização usamos o valor dado por Vinodkumar *e col.* [64] de I_p = **0,9125 u.a.**

6.3.2 Resultados e discussões

As seções de choque diferenciais (DCS)

Na figura(6.15) expomos a seção de choque diferencial (DCS) calculada neste trabalho usando o método das frações continuadas (MCF) com o potencial de correlação-polarização juntamente com o potencial de troca modelo feg (modelo de gás de elétrons) ou semi (modelo semi-clássico) para a energia de *1,8 eV* e comparamos com os dados de Vizcaino *e col.* [57] e com os resultados de Trevisan *e col.* [52]. Se-

gundo Massey [65] embora a natureza de longo alcance da interação elétron-molécula devido a natureza polar do ácido fórmico $HCOOH$ a aproximação de Born será válida. No entanto, caso queiramos ter resultados mais factíveis para θ pequeno devemos incluir não apenas espectros rotacionais mas também vibracionais, pois o *momento de inércia* do ácido formico é relativamente grande fazendo com que a seção de choque diferencial continue divergindo para $\theta \rightarrow 0$ "*forward direction*" tornando a seção de choque integral indefinida se incluirmos apenas espectros rotacionais. Como essas inclusões requerem grande esforços computacionais e nesse estágio de estudo requeremos apenas aspectos gerais e tendências das seções de choque preferimos deixar esse estudos mais detalhados para futuros trabalhos. Essas indefinições da seção de choque integral resulta não da limitação da aproximação de Born, mas devido ao tratamento de núcleo fixo [66, 67, 68]. Felizmente podemos calcular a seção de choque de momento transferido que será finita para ângulos pequenos sobrepujando possíveis limitações de nossos cálculos, pois será finita para $\theta \rightarrow 0$. Como podemos notar na figura(6.15) observamos que a curva usando o potencial modelo semi se aproxima mais que a curva usando o potencial modelo de troca feg. Além disso notamos uma abrupta subida da seção de choque diferencial usando o potencial de troca modelo feg para ângulos maiores que 140° . Ambas as curvas divergem para ângulos pequenos evidenciando claramente a natureza polar da molécula. O formato das duas curvas são muito semelhantes para ângulos variando de 40° a 90° diferindo apenas em magnitude. As duas curvas apresentam leves oscilações provavelmente

devido a falta de $l's$ na expansão das ondas parciais e estarem numa região de baixa energia. Felizmente segundo estudos de convergência realizada por muitos pesquisadores [69, 70, 71, 72, 73, 74] as ondas parciais com l grandes não contibuem diretamente na matriz T , pois as funções radiais com l grande desaparecem na região assintótica devido a grande barreira centrífuga. No entanto, próximo a região nuclear a forte interação não esférica mistura as ondas parciais com $l's$ grandes com as ondas parciais com $l's$ pequenos. Como apenas as ondas parciais com $l's$ pequenos podem penetrar na barreira centrífuga espera-se que apenas elas sobrevivam na região assintótica. Porém essas ondas parciais de $l's$ pequeno são fortemente influenciadas pela mistura ocorrida na região nuclear, interferindo na região assintótica, consequentemente na matriz T . Acreditamos que essa carência de $l's$ na expansão das ondas parciais não chega a alterar o formato da curva sendo que se aumentarmos $l's$ possivelmente suavizamos mais em detrimento de uma grande aumento no esforço computacional. Diante de uma análise dos recursos disponíveis computacionais e resultados esperados decidimos manter o número de $l's$ embora apresentassem ligeiras oscilações que sabemos que podem ser corrigidas com aumento de $l's$. Para as curvas $MCF(exato)$, $MCF(feg)$ e $MCF(semi)$ usamos $l = 6$ na expansão em ondas parciais e complementamos com Born-closure para $l > 6$.

Para as figuras (6.16, 6.17, 6.18 e 6.19) incluímos os resultados de Trevisan e *col.* [52] e Gianturco e Lucchese [59] e observamos que as DCS obtidas neste trabalho pelo potencial de troca modelo feg e semi se aproximam apresentando formatos semelhantes. Notamos que ao vari-

armos o ângulo de 40^0 a 90^0 as curvas teóricas se aproximam muito dos dados experimentais e é nessa faixa que as curvas mais se aproximam entre si. Notamos também que para ângulos pequenos as DCS's aumentam significativamente evidenciando o efeito da natureza polar da molécula independente da energia do elétron incidente. As curvas apresentam também leves oscilações devido a expansão de ondas parciais possuir um l 's limitado e pequeno. Comparando as figuras(6.15 e 6.16) notamos que a curva associada ao potencial modelo feg aumenta mais que a curva associada ao potencial de troca modelo semi para ângulos acima de 130^0 enquanto que para as figuras(6.17,6.18 e 6.19) não observamos essa tendência. Acreditamos que isso é devido a depência da energia do elétron incidente no potencial modelo de troca modelo feg, pois nesse modelo o potencial depende da energia do elétron incidente e do potencial de ionização.

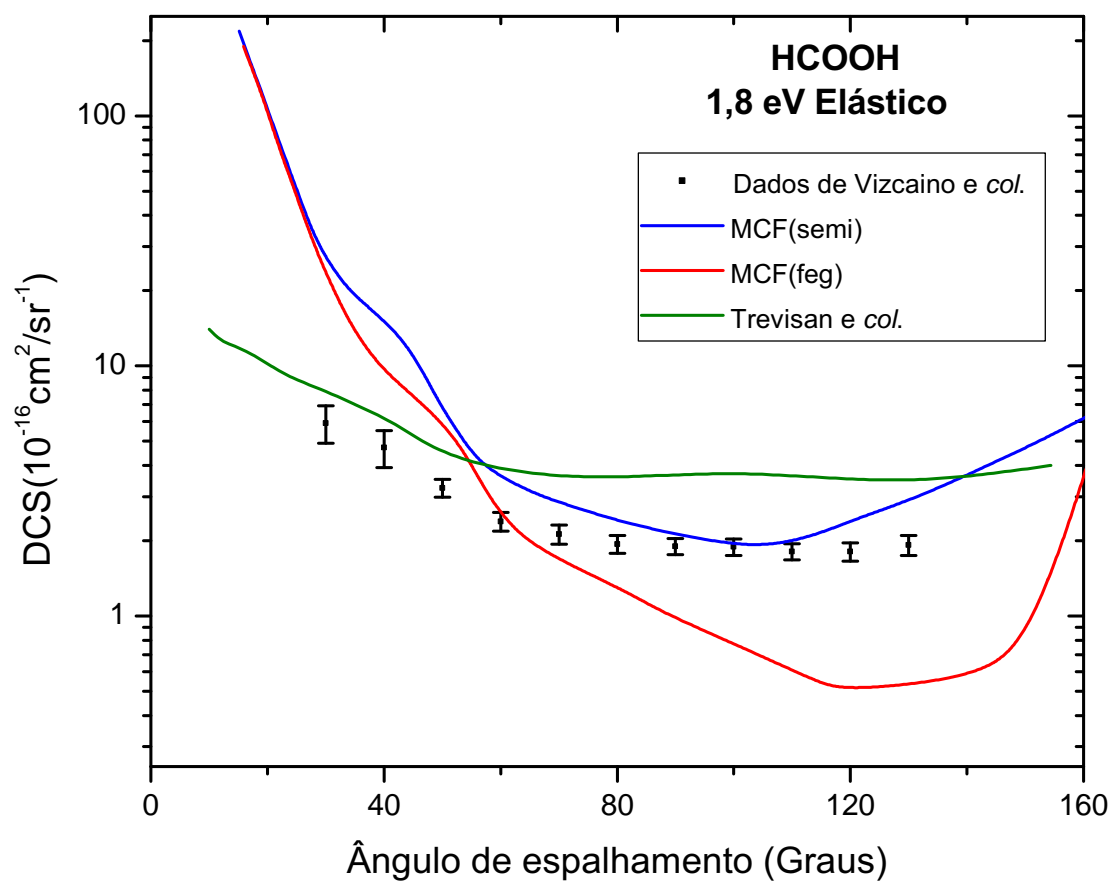


Figura 6.15: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $1,8 \text{ eV}$

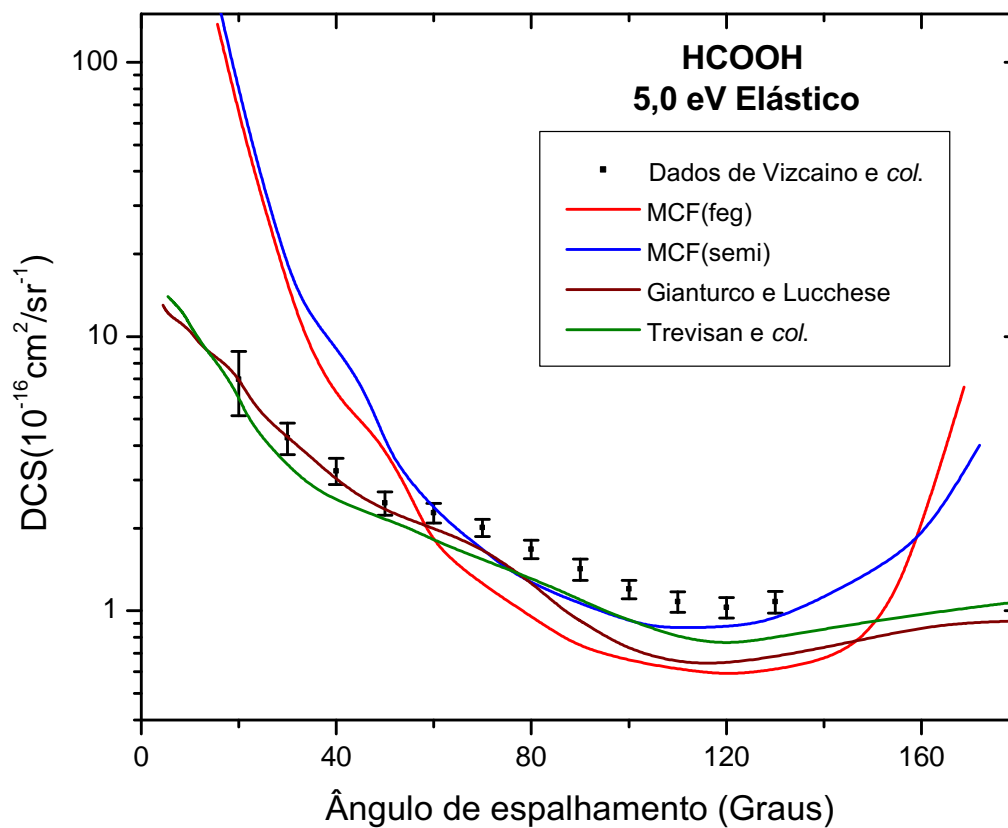


Figura 6.16: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $5,0 \text{ eV}$

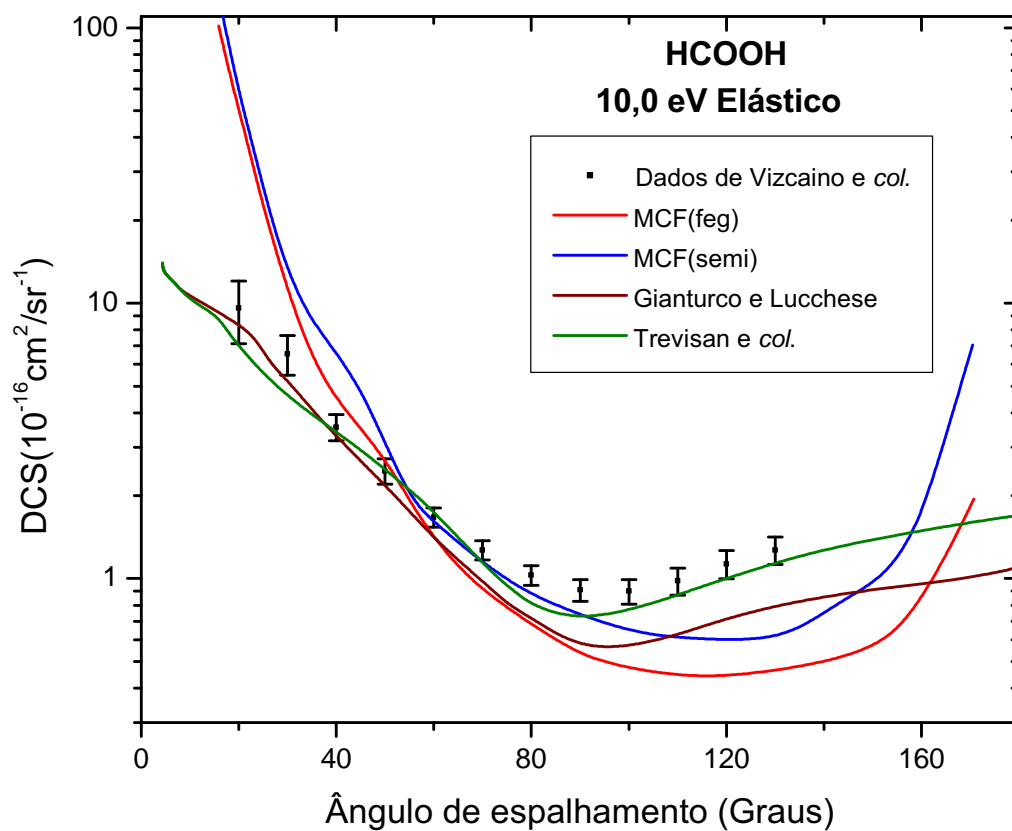


Figura 6.17: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $10,0 \text{ eV}$

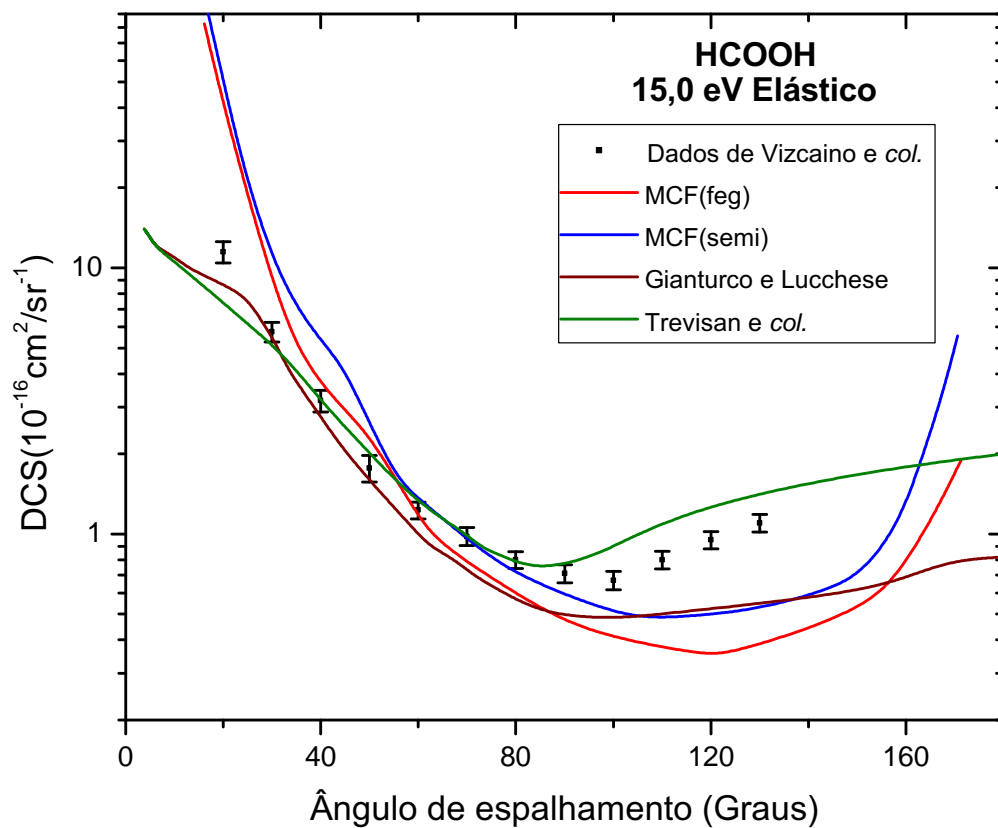


Figura 6.18: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $15,0 \text{ eV}$

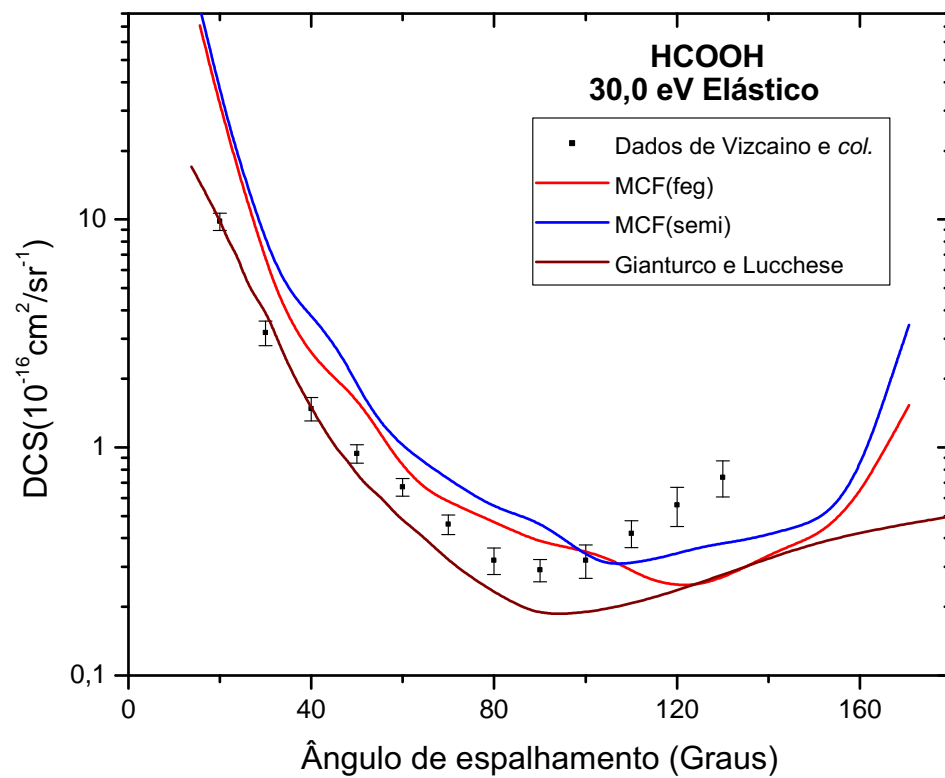


Figura 6.19: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $30,0 \text{ eV}$

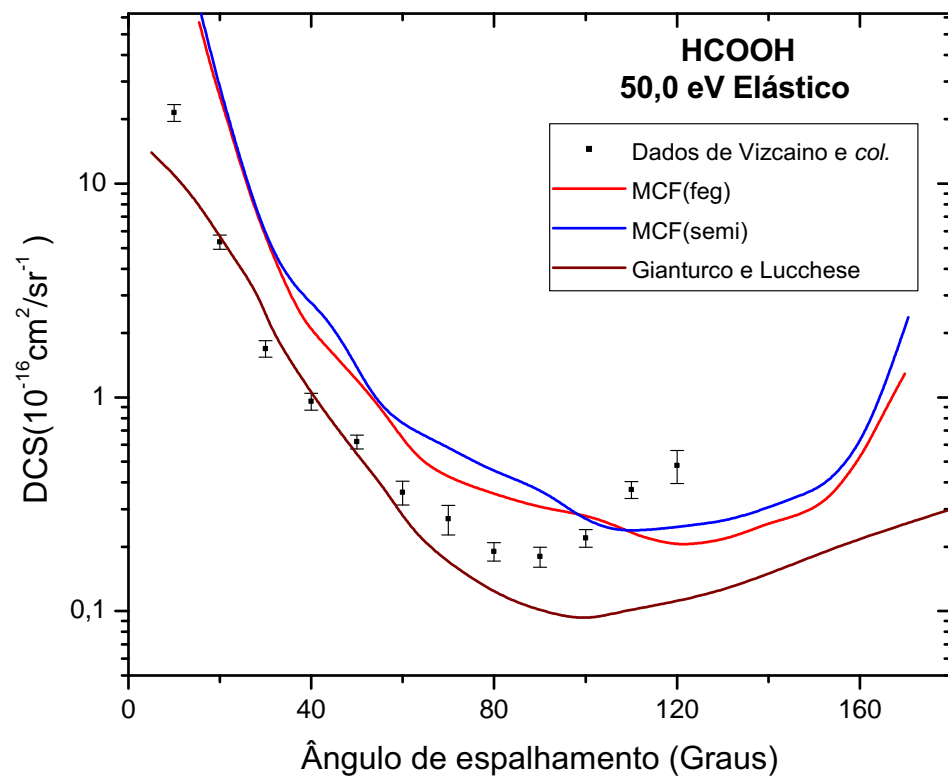


Figura 6.20: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$) com energia do elétron incidente de $50,0 \text{ eV}$

As seções de choque de momento transferido (MTCS) e as seções de choque integrais (ICS)

Para a molécula de ácido fórmico polar é natural que as *seções de choque integrais* calculadas diferem significativamente das *seções de choque integrais experimentais* visto que no cálculo teórico é levado em consideração todos os ângulos de espalhamento, incluindo os ângulos pequenos onde as seções de choque diferenciais aumentam significativamente devido a natureza polar do alvo. Como para ângulos pequenos a seção de choque diferencial aumenta significativamente e a seção de choque integral expressa como uma integral sobre todos os ângulos das seções de choque diferenciais deve ser maior que a experimental ocasionando uma discrepância para possíveis análise física, como é observado na figura(6.21), porém a forma das curvas se assemelham muito diferenciando quanto a posição no gráfico pois, as seções de choque integrais calculadas estão acima das seções de choque integrais experimentais como se espera. Como a seção de choque integral obtida neste trabalho apresenta essas limitações intrínsecas devido aos nossos cálculos vamos usar o conceito da **seção de choque de momento transferido** (MTCS) pois, fornece valores mais resolutos para ângulos pequenos gerando um valor físico mais adequado. Na figura(6.22) comparamos as seções de choque de momento transferido (MTCS) calculada neste trabalho com dados experimentais de Vizcaino *e col.* [57] e observamos uma concordância bem mais factível que das seções de choque integral (ICS) mostrada na figura(6.21).

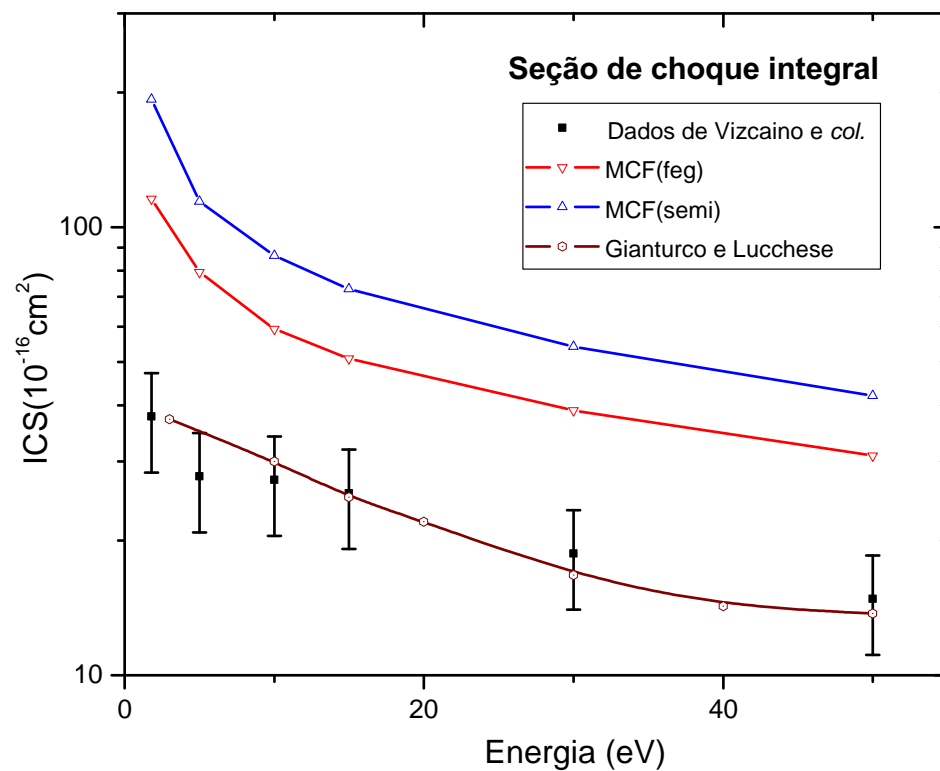


Figura 6.21: Seção de choque integral para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$).

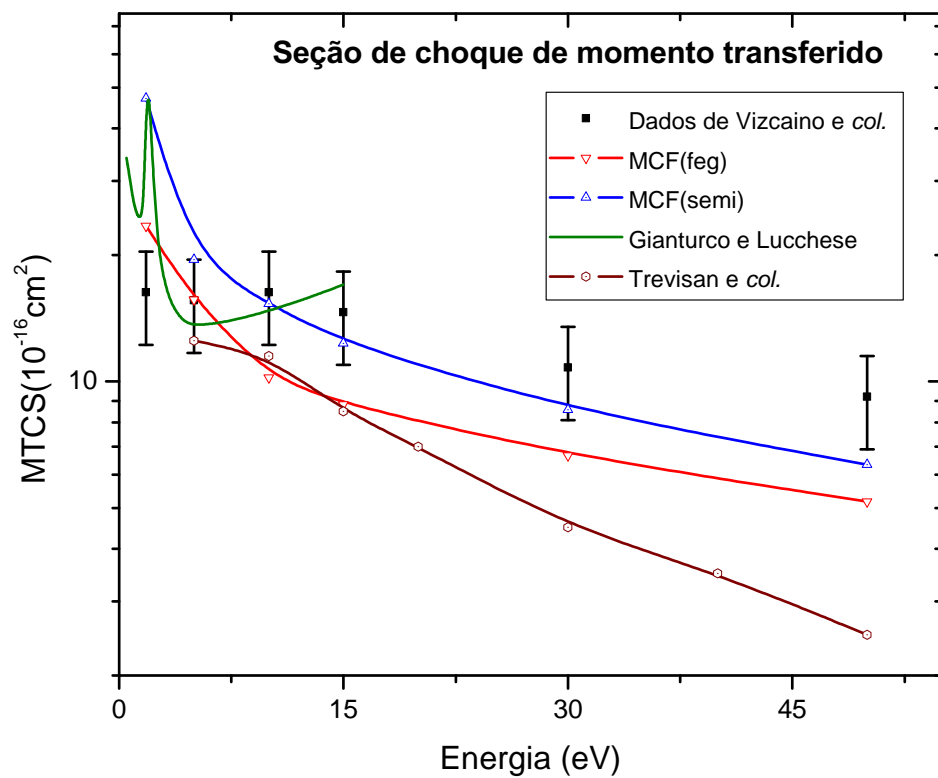


Figura 6.22: Seção de choque de momento transferido para o espalhamento elástico elétron-molécula para a molécula de ácido fórmico ($HCOOH$).

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas

O escopo deste trabalho consistia em substituir o potencial de troca efetivo ou “exato” por dois potenciais de troca modelo: O potencial de troca modelo gás de elétrons de Hara (FEG) e o semi-clássico (SEMI). A idéia de substituir o potencial de troca efetivo ou ”exato” no método das frações continuadas (MCF) por um modelo surgiu da constatação sobre as limitações computacionais encontradas devido à natureza do potencial de troca “exato” pois, requer dispendiosos custos computacionais, isto é, grande tempo de cálculo. Ademais o MCF calcula a matriz de reatância R para sistemas moleculares independente da geometria e infelizmente se não incluíssemos o potencial de troca modelo no MCF o mesmo ficaria esgotado para sistemas relativamente pequenos (moléculas com baixo número de elétrons).

A inclusão dos potenciais de troca modelos foi bem sucedido e geraram resultados relativamente bons, como podemos notar no capítulo 6, no

entanto encontramos dificuldades durante o ínterim do estudo. A principal dificuldade encontrada é a rudimentariedade devido ao estágio inicial ainda do código computacional MCF, portanto muitos ajustes precisam ser feitos, principalmente para minimização do tempo, visto que para sistema com grande número de elétrons o tempo de cálculo até mesmo com o "potencial modelo de troca" excede em muito o limite físico esperado.

Para fazer a análise de tempo de cálculo esboçamos um gráfico onde constam como eixo independente os valores de l 's correspondente ao valor máximo da expansão das ondas parciais e como eixo dependente o tempo de cálculo computacional. Escolhemos casualmente a molécula de H_2 pois, qualquer outra molécula terá o mesmo formato para as curvas alterando apenas a magnitude do tempo de rodagem. Como podemos notar no gráfico 7.1 observamos que ao usarmos o MCF3D com o potencial "exato" o tempo de cálculo sobe vertiginosamente de modo podermos afirmar que são impraticáveis para l 's grandes. Enquanto que ao observamos o MCF3D com os potenciais modelos vemos que ambos têm um crescimento mais suave, logo fica claro que a inclusão dos potenciais de troca modelo encoraja a continuidade desde estudo.

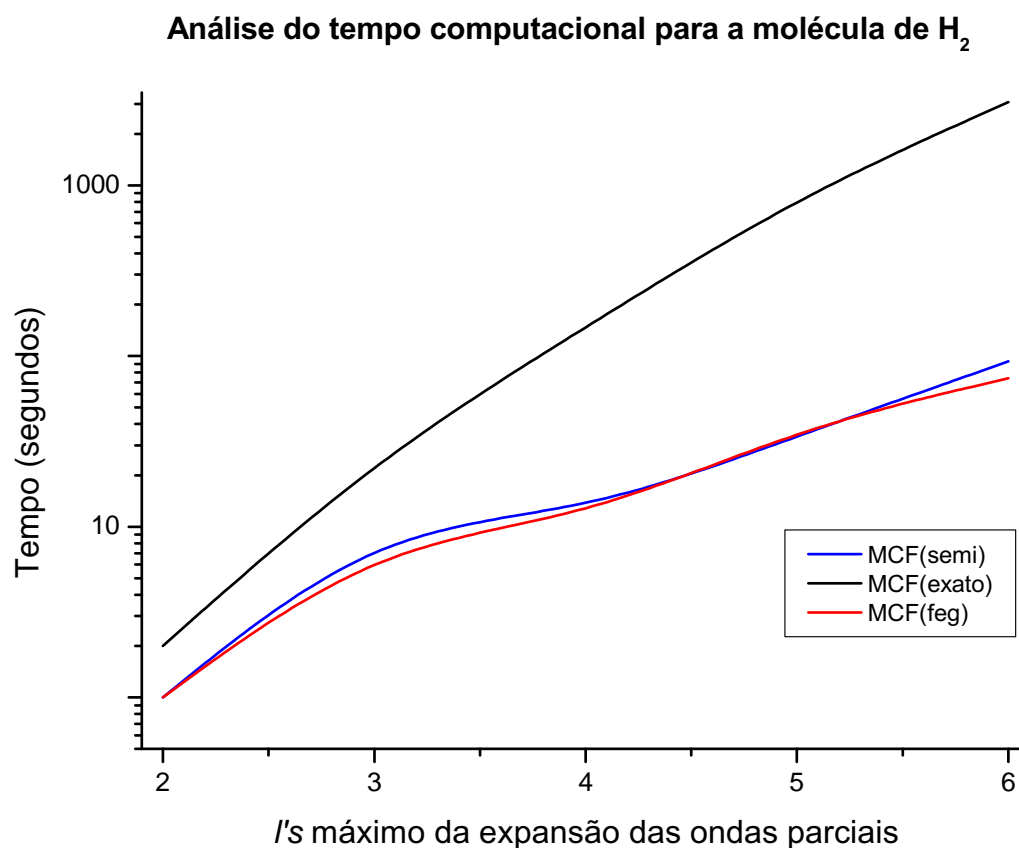


Figura 7.1: Gráfico do tempo computacional versus o l máximo da expansão das ondas parciais para a molécula de H_2

Alguns problemas serão resolvidos com a depuração do código computacional, no entanto um problema sério observado consiste nas oscilações presentes quando aumentamos os l 's da expansão das ondas parciais. Esse problema é muito sério, pois sabemos que quanto mais l 's incluirmos melhor deveria ser o resultado, no entanto, o que se observa são

ótimas tendências, mas acompanhadas com oscilações. Um estudo a priori superficial nos faz acreditar que tais oscilações devem-se principalmente à dependência no denominador do incremento corretivo em cada passo do processo iterativo, isto é, leves oscilações acarretam grandes variações na matriz R . Esse obstáculo possivelmente será sanado se tratarmos o erro presente em cada passo iterativo ou de algum modo tirar a dependência no denominador.

Como este trabalho incluiu potenciais de troca modelo e de modo geral obtivemos bons resultados, acreditamos que vale o esforço e a dedicação na investidura de estudos mais profundos, pois proporcionará vários objetos de estudos futuros. Portanto, a construção de um código e a obtenção de resultados perfazem todos os passos de um aprendizado efetivo nos fazendo pensar num contexto amplo com maior miríade de informações, desde a inclusão de modelos teóricos até melhorias nos algoritmos computacionais, situação que não seria possível se usássemos algo pronto porque até mesmo as limitações em máquina e recursos nos forçam a obter ajustes no código para torná-lo mais conciso e ganharmos performance.

Este trabalho não consiste num ponto final e sim um ponto de partida gerando grandes dividendos quanto ao aprendizado físico e computacional. As perspectivas são em incluir o potencial de absorção, espectros rotacionais e vibracionais e o cálculo das seções de choque inelástico, além é claro, de corrigir as oscilações tratando o erro e incluindo a técnica de matrizes esparsas para diminuir o espaço de memória. Enfim bons estudos podem ser feitos a partir deste trabalho, mas precisamos

de tempo e determinação e confiar que bons resultados virão.

Apêndice A

Deduções matemáticas para o MCF

As deduções abaixo são relativas ao artigo de Horácek e Sasakawa [5] respeitando a numeração do capítulo 4.

Prova da passagem 4.5 para 4.6

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} + G_0 U^{(1)} |\phi\rangle \quad (\text{A.1})$$

observamos que o último termo da equação (A.1) está escrita em termos do vetor de estado $|\phi\rangle$, portanto devemos transformá-lo para o vetor de estado $|u\rangle$, para isso partimos da equação (4.1) fazendo

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= |u\rangle + G_0 U |\phi\rangle \\ G_0 U |\phi\rangle &= |\phi\rangle - |u\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Na equação (4.4)

$$U^{(1)} = U - \frac{U |u\rangle \langle u| U}{\langle u| U |u\rangle} \quad (\text{A.3})$$

multiplicamos por $|\phi\rangle$ o lado direito e por G_0 o lado esquerdo em ambos os lados, ficando

$$\begin{aligned} G_0 \times \left\{ U^{(1)} = U - \frac{U |u\rangle \langle u| U}{\langle u| U |u\rangle} \right\} \times |\phi\rangle \\ G_0 U^{(1)} |\phi\rangle = G_0 U |\phi\rangle - \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

substituindo a equação (A.2) na equação (A.3), ficamos

$$\begin{aligned} G_0 U^{(1)} |\phi\rangle &= \underbrace{G_0 U |\phi\rangle}_{A2} - \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \\ G_0 U^{(1)} |\phi\rangle &= |\phi\rangle - |u\rangle - \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \\ |\phi\rangle - G_0 U^{(1)} |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \\ [1 - G_0 U^{(1)}] |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \\ |\phi\rangle &= [1 - G_0 U^{(1)}]^{-1} \left\{ |u\rangle + \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

substituindo a equação (A.5) na equação (A.1), obtemos

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} + G_0 U^{(1)} \underbrace{|\phi\rangle}_{A5} \\ |\phi\rangle &= |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} + \frac{G_0 U^{(1)}}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \left\{ |u\rangle + \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U |u\rangle \right\} \\ |\phi\rangle &= |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} + \frac{1}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \left\{ \underbrace{G_0 U^{(1)} |u\rangle}_0 + \frac{\langle u| U |\phi\rangle}{\langle u| U |u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

observamos que o primeiro termo dentro da chave é nulo devido a ortogonalidade dada na relação (4.7)

$$|\phi\rangle = |u\rangle + G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{1}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle \quad (\text{A.7})$$

tirando o mínimo dos dois últimos termos, ficamos

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{[1 - G_0 U^{(1)}] G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \\ |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} - G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} G_0 U^{(1)} G_0 U |u\rangle}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \end{aligned}$$

os dois últimos termos se cancelam, restando

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= |u\rangle + \frac{G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle}}{[1 - G_0 U^{(1)}]} \\ |\phi\rangle &= |u\rangle + [1 - G_0 U^{(1)}]^{-1} G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

Prova da passagem 4.10 para 4.11

Da equação (4.10) temos

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \quad (\text{A.9})$$

multiplicando por $\langle u|U$ em ambos os lados, ficamos

$$\begin{aligned} \langle u|U|\phi\rangle &= \langle u|U|u\rangle + \langle u|U|\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \\ \langle u|U|\phi\rangle - \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle} \langle u|U|\phi\rangle &= \langle u|U|u\rangle \\ \left(1 - \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right) \langle u|U|\phi\rangle &= \langle u|U|u\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} &= \left(1 - \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right)^{-1} \\
\frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} &= \left(\frac{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right)^{-1} \\
\frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} &= \left(\frac{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle}\right)^{-1}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

substituindo a relação (A.10) na (A.9), ficamos

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \tag{A.11}$$

Da equação (4.3) e (4.11), temos

$$K = \langle u|U|\phi\rangle \tag{A.12}$$

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \tag{A.13}$$

substituindo a equação (A.13) na (A.12), ficamos

$$\begin{aligned}
K &= \langle u|U|\phi\rangle = \langle u|U\left[|u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}\right] \\
K &= \langle u|U|u\rangle + \langle u|U|\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle} \\
K &= \langle u|U|u\rangle \left[1 + \frac{\langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}\right] \\
K &= \langle u|U|u\rangle \left[\frac{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle + \langle u|U|\phi_1\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}\right] \\
K &= \frac{\langle u|U|u\rangle^2}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Prova da equação (4.25)

Parte 1

Da equação (4.21), temos

$$|u_{N+1}\rangle = G_0 U^{(N)} |u_N\rangle \quad (\text{A.15})$$

fazendo $N = N' + 1$, ficamos

$$|u_{N'+2}\rangle = G_0 U^{(N'+1)} |u_{N'+1}\rangle$$

e tomando $N = N'$, segue-se

$$|u_{N+2}\rangle = G_0 U^{(N+1)} |u_{N+1}\rangle \quad (\text{A.16})$$

multiplicando por $U^{(N)}$ e em seguida por $\langle u_N|$ em ambos os lados da equação (A.16), ficamos

$$\langle u_N| U^{(N)} |u_{N+2}\rangle = \underbrace{\langle u_N| U^{(N)} G_0}_{\text{A}} U^{(N+1)} |u_{N+1}\rangle \quad (\text{A.17})$$

Termo A

Da equação (A.15), obtemos

$$\langle u_{N+1}| = \langle u_N| U^{(N)} G_0 \quad (\text{A.18})$$

notamos que este termo é exatamente o termo A.

substituindo a relação (A.18) na (A.17), ficamos

$$\langle u_N| U^{(N)} |u_{N+2}\rangle = \langle u_{N+1}| U^{(N+1)} |u_{N+1}\rangle \quad (\text{A.19})$$

Parte 2

Fazendo $N = N' + 2$ na equação (4.21), ficamos

$$|u_{N+3}\rangle = G_0 U^{(N+3)} |u_{N+2}\rangle \quad (\text{A.20})$$

multiplicando por $U^{(N)}$ e em seguida por $\langle u_N|$ em ambos os lados da equação (A.20), temos

$$\begin{aligned} \langle u_N| U^{(N)} |u_{N+3}\rangle &= \underbrace{\langle u_N| U^{(N)} G_0 U^{(N+2)} |u_{N+2}\rangle}_{\langle u_{N+1}|} \\ \langle u_N| U^{(N)} |u_{N+3}\rangle &= \underbrace{\langle u_{N+1}| U^{(N+2)} |u_{N+2}\rangle}_B \end{aligned}$$

Termo B

fazendo $N + 2 = N'$ no termo B, temos $B = \langle u_{N-1}| U^{(N)}$ e segundo a equação (4.23), $B = 0$

portanto

$$\langle u_N| U^{(N)} |u_{N+3}\rangle = 0$$

se fizermos $N = N' + 3, N = N' + 4, \dots, N = N' + M$ obtemos

$$\langle u_N| U^{(N)} |u_{N+M}\rangle = 0 \quad M = 3, 4, 5, \dots \quad (\text{A.21})$$

Prova da equação (4.27)

Das equações (4.26) e (4.20), temos

$$K_i = \langle u_{i-1}| U^{(i-1)} |\phi_i\rangle \quad (\text{A.22})$$

$$|\phi_i\rangle = |u_i\rangle + |\phi_{i+1}\rangle \frac{\langle u_i| U^{(i)} |u_i\rangle}{\langle u_i| U^{(i)} |u_i\rangle - \langle u_i| U^{(i)} |\phi_{i+1}\rangle} \quad (\text{A.23})$$

substituindo a equação (A.23) na (A.22), ficamos

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} \left\{ |u_i\rangle + |\phi_{i+1}\rangle \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - \langle u_i | U^{(i)} | \phi_{i+1} \rangle} \right\}$$

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_{i+1} \rangle \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - \langle u_i | U^{(i)} | \phi_{i+1} \rangle} \quad (\text{A.24})$$

de acordo com a equação (A.22), temos

$$K_{i+1} = \langle u_i | U^{(i)} | \phi_{i+1} \rangle \quad (\text{A.25})$$

substituindo a relação (A.23) em (A.22), temos

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \underbrace{\langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_{i+1} \rangle}_C \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - K_{i+1}} \quad (\text{A.26})$$

Termo C

$$A = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_{i+1} \rangle$$

fazendo $i' = i - 1$, temos

$$A = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_{i+1} \rangle = \langle u_i | U^{(i)} | \phi_{i+2} \rangle \quad (\text{A.27})$$

tomando a aproximação

$$|\phi_{i+2}\rangle \approx |u_{i+2}\rangle \quad (\text{A.28})$$

e substituindo a relação (A.28) em (A.27), ficamos

$$A = \langle u_i | U^{(i)} | u_{i+2} \rangle \quad (\text{A.29})$$

da relação (4.25), temos

$$A = \langle u_i | U^{(i)} | u_{i+2} \rangle = \langle u_{i+1} | U^{(i+1)} | u_{i+1} \rangle$$

fazendo $i' = i + 1$, temos

$$A = \langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle \quad (\text{A.30})$$

substituindo a relação (A.30) em (A.26), temos

$$\begin{aligned} K_i &= \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - K_{i+1}} \\ K_i &= \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle^2}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - K_{i+1}} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Prova da equação (4.28)

Na equação (4.12)

$$K = \frac{\langle u | U | u \rangle^2}{\langle u | U | u \rangle - \langle u | U | \phi_1 \rangle} \quad (\text{A.32})$$

substituímos

$$K_B = \langle u | U | u \rangle$$

e

$$K_1 = \langle u | U | \phi_1 \rangle$$

ficando

$$K = \frac{K_B^2}{K_B - K_1}$$

somando e subtraindo por $K_1 K_B$ no numerador, temos

$$K = \frac{K_B^2 - K_1 K_B + K_1 K_B}{K_B - K_1}$$

$$K = \frac{K_B (K_B - K_1) + K_1 K_B}{K_B - K_1}$$

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (\text{A.33})$$

Prova das Propriedades do MCF

Vamos provar relações matemática que fundamentam o método MCF, isto é, as propriedades que fundamentam seu uso. Admitindo que

$$U = |g_1\rangle \langle g_1| + |g_2\rangle \langle g_2| \quad (\text{A.34})$$

$$U^{(1)} = \alpha_{11} |g_1\rangle \langle g_1| + \alpha_{12} |g_1\rangle \langle g_2| + \alpha_{21} |g_2\rangle \langle g_1| + \alpha_{22} |g_2\rangle \langle g_2| \quad (\text{A.35})$$

multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito, temos

$$U^{(1)} = \alpha_{11} |g_1\rangle \underbrace{\langle g_1| g_1\rangle}_1 + \alpha_{12} |g_1\rangle \underbrace{\langle g_2| g_1\rangle}_0 + \alpha_{21} |g_2\rangle \underbrace{\langle g_1| g_1\rangle}_1 + \alpha_{22} |g_2\rangle \underbrace{\langle g_2| g_1\rangle}_0$$

$$U^{(1)} |g_1\rangle = \alpha_{11} |g_1\rangle + \alpha_{21} |g_2\rangle$$

multiplicando por $\langle g_1|$ o lado esquerdo, ficamos

$$\langle g_1| U^{(1)} |g_1\rangle = \alpha_{11} \underbrace{\langle g_1| g_1\rangle}_1 + \alpha_{21} \underbrace{\langle g_1| g_2\rangle}_0$$

$$\langle g_1| U^{(1)} |g_1\rangle = \alpha_{11} \quad (\text{A.36})$$

multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito e $\langle g_1|$ o lado esquerdo na equação (4.4), temos

$$\langle g_1| U^{(1)} |g_1\rangle = \langle g_1| U |g_1\rangle - \frac{\langle g_1| U^{(1)} |u\rangle \langle u| U^{(1)} |g_1\rangle}{\langle u| U |u\rangle} \quad (\text{A.37})$$

multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito a equação (A.35), temos

$$U |g_1\rangle = |g_1\rangle \underbrace{\langle g_1| g_1\rangle}_1 + |g_2\rangle \underbrace{\langle g_2| g_1\rangle}_0$$

$$U |g_1\rangle = |g_1\rangle \quad (\text{A.38})$$

substituindo a relação (A.38) em (A.37)

$$\begin{aligned}\langle g_1 | U^{(1)} | g_1 \rangle &= \langle g_1 | g_1 \rangle - \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \\ \langle g_1 | U^{(1)} | g_1 \rangle &= 1 - \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}\end{aligned}\quad (\text{A.39})$$

das equações (A.39) e (A.36), ficamos

$$\alpha_{11} = 1 - \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.40})$$

o procedimento é análogo para α_{22} .

Para o coeficiente α_{21} multiplicamos por $|g_1\rangle$ o lado direito e $\langle g_2|$ o lado esquerdo da equação (A.35) ficando

$$\begin{aligned}U^{(1)} |g_1\rangle &= \alpha_{11} |g_1\rangle \underbrace{\langle g_1 | g_1 \rangle}_1 + \alpha_{12} |g_1\rangle \underbrace{\langle g_2 | g_1 \rangle}_0 + \alpha_{21} |g_2\rangle \underbrace{\langle g_1 | g_1 \rangle}_1 + \alpha_{22} |g_2\rangle \underbrace{\langle g_2 | g_1 \rangle}_0 \\ U^{(1)} |g_1\rangle &= \alpha_{11} |g_1\rangle + \alpha_{21} |g_2\rangle \\ \langle g_2 | U^{(1)} |g_1\rangle &= \alpha_{11} \underbrace{\langle g_2 | g_1 \rangle}_0 + \alpha_{21} \underbrace{\langle g_2 | g_2 \rangle}_1 \\ \langle g_2 | U^{(1)} |g_1\rangle &= \alpha_{21}\end{aligned}\quad (\text{A.41})$$

multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito e $\langle g_2|$ o lado esquerdo da equação (4.4), temos

$$\langle g_2 | U^{(1)} |g_1\rangle = \langle g_2 | U |g_1\rangle - \frac{\langle g_2 | U |u\rangle \langle u | U |g_1\rangle}{\langle u | U |u\rangle}$$

da equação (A.38) temos

$$\langle g_2 | U^{(1)} |g_1\rangle = \underbrace{\langle g_2 | g_1 \rangle}_0 - \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}$$

$$\langle g_2 | U^{(1)} | g_1 \rangle = - \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.42})$$

das relações (A.41) e (A.42), temos

$$\alpha_{21} = \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.43})$$

o procedimento é análogo para α_{12} . Portanto temos

$$\alpha_{11} = 1 - \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.44})$$

$$\alpha_{22} = 1 - \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.45})$$

$$\alpha_{12} = \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.46})$$

$$\alpha_{21} = \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \quad (\text{A.47})$$

multiplicando α_{11} por α_{22} temos

$$\begin{aligned} \alpha_{11}\alpha_{22} &= \left(1 - \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}\right) \left(1 - \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}\right) \\ \alpha_{11}\alpha_{22} &= 1 - \underbrace{\frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}}_D - \underbrace{\frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}}_E + \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle \langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle^2} \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

Termos D

$$A = \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle}$$

multiplicando por $\langle u |$ e $|u\rangle$ a equação (A.34) temos

$$\langle u | U | u \rangle = \langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle + \langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle \quad (\text{A.49})$$

substituindo (A.49) no termos A, ficamos

$$A = \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle + \langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle} = \frac{1}{1 + \frac{\langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle}{\langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle}}$$

chamando

$$x = \frac{\langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle}{\langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle}$$

$$A = \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle + \langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle} = \frac{1}{1 + x}$$

similarmente para o termos B, temos

$$B = \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle}{\langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle + \langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle} = \frac{1}{1 + \frac{\langle u | g_1 \rangle \langle g_1 | u \rangle}{\langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle}}$$

$$B = \frac{1}{1 + x^{-1}} \quad (\text{A.50})$$

$$\alpha_{11}\alpha_{22} = 1 - \underbrace{\frac{1}{1+x} - \frac{1}{1+x^{-1}}}_F + \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle \langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle^2} \quad (\text{A.51})$$

Termo F

$$F = \frac{(1+x)(1+x^{-1}) - (1+x^{-1}) - (1+x)}{(1+x)(1+x^{-1})} = \frac{1+x^{-1}+x+1-1-x^{-1}-1-x}{1+x^{-1}+x+1} = 0$$

$$\alpha_{11}\alpha_{22} = \frac{\langle g_2 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle \langle g_1 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle^2} \quad (\text{A.52})$$

multiplicando α_{12} por α_{21} , temos

$$\alpha_{12}\alpha_{21} = \frac{\langle g_1 | u \rangle \langle u | g_2 \rangle \langle g_2 | u \rangle \langle u | g_1 \rangle}{\langle u | U | u \rangle^2} \quad (\text{A.53})$$

comparando a relação (A.53) com (A.51), chegamos

$$\alpha_{11}\alpha_{22} = \alpha_{12}\alpha_{21} \quad (\text{A.54})$$

Prova que os coeficientes $\beta_{ij} = 0$ ($i, j = 1, 2$)

Partindo das relações

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)} |u_1\rangle \langle u_1| U^{(1)}}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \quad (\text{A.55})$$

$$U^{(1)} = \alpha_{11} |g_1\rangle \langle g_1| + \alpha_{12} |g_1\rangle \langle g_2| + \alpha_{21} |g_2\rangle \langle g_1| + \alpha_{22} |g_2\rangle \langle g_2| \quad (\text{A.56})$$

$$U^{(2)} = \beta_{11} |g_1\rangle \langle g_1| + \beta_{12} |g_1\rangle \langle g_2| + \beta_{21} |g_2\rangle \langle g_1| + \beta_{22} |g_2\rangle \langle g_2| \quad (\text{A.57})$$

multiplicamos a equação (A.55) por $|g_1\rangle$ e $\langle g_1|$, ficando

$$\begin{aligned} U^{(2)} |g_1\rangle &= U^{(1)} |g_1\rangle - \frac{U^{(1)} |u_1\rangle \langle u_1| U^{(1)} |g_1\rangle}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \\ \langle g_1| U^{(2)} |g_1\rangle &= \underbrace{\langle g_1| U^{(1)} |g_1\rangle}_G - \underbrace{\frac{\langle g_1| U^{(1)} |u_1\rangle \langle u_1| U^{(1)} |g_1\rangle}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle}}_H \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

Termo G

Multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito e $\langle g_1|$ o lado esquerdo a equação

(A.56)

$$\begin{aligned} \langle g_1| U^{(1)} |g_1\rangle &= \alpha_{11} \langle g_1 |g_1\rangle \langle g_1| g_1\rangle + \alpha_{12} \langle g_1 |g_1\rangle \langle g_2| g_1\rangle + \alpha_{21} \langle g_1 |g_2\rangle \langle g_1| g_1\rangle + \\ &\quad + \alpha_{22} \langle g_1 |g_2\rangle \langle g_2| g_1\rangle \end{aligned}$$

$$\langle g_1| U^{(1)} |g_1\rangle = \alpha_{11} \quad (\text{A.59})$$

Termo H

Multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito da equação (A.56)

$$U^{(1)} |g_1\rangle = \alpha_{11} |g_1\rangle + \alpha_{21} |g_2\rangle \quad (\text{A.60})$$

e por $\langle g_1|$ a lado esquerdo da equação (A.56) temos

$$\langle g_1| U^{(1)} = \langle g_1| \alpha_{11} + \langle g_2| \alpha_{12} \quad (\text{A.61})$$

substituindo (A.61) e (A.60) no termo G, obtemos

$$\begin{aligned} H &= \frac{(\langle g_1| \alpha_{11} + \langle g_2| \alpha_{12}) |u_1\rangle \langle u_1| (\alpha_{11} |g_1\rangle + \alpha_{21} |g_2\rangle)}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \\ H &= \frac{(\langle g_1| u_1\rangle \alpha_{11} + \langle g_2| u_1\rangle \alpha_{12}) (\alpha_{11} \langle u_1| g_1\rangle + \alpha_{21} \langle u_1| g_2\rangle)}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \\ H &= \alpha_{11} \frac{\langle g_1| u_1\rangle \langle u_1| g_1\rangle \alpha_{11} + \langle g_1| u_1\rangle \langle u_1| g_2\rangle \alpha_{21} + \langle g_2| u_1\rangle \langle u_1| g_1\rangle \alpha_{12} + \langle g_2| u_1\rangle \langle u_1| g_2\rangle \alpha_{22}}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

substituindo (A.62) e (A.59) em (A.58), ficamos

$$\begin{aligned} \langle g_1| U^{(2)} |g_1\rangle &= \alpha_{11} - \frac{\alpha_{11}}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \times \\ &\{ \langle g_1| u_1\rangle \langle u_1| g_1\rangle \alpha_{11} + \langle g_1| u_1\rangle \langle u_1| g_2\rangle \alpha_{21} + \langle g_2| u_1\rangle \langle u_1| g_1\rangle \alpha_{12} + \langle g_2| u_1\rangle \langle u_1| g_2\rangle \alpha_{22} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle g_1| U^{(2)} |g_1\rangle &= \frac{\alpha_{11}}{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle} \times \\ &\times \left\{ \overbrace{\langle u_1| U^{(1)} |u_1\rangle}^I - \langle g_1| u_1\rangle \langle u_1| g_1\rangle \alpha_{11} - \langle g_1| u_1\rangle \langle u_1| g_2\rangle \alpha_{21} + \right. \end{aligned}$$

$$- \langle g_2 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_1 \rangle \alpha_{12} - \langle g_2 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_2 \rangle \alpha_{22} \}$$

Termo I

Multiplicando a equação (A.56) por $\langle u_1 |$ e $|u_1\rangle$, temos

$$\begin{aligned} \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle &= \alpha_{11} \langle u_1 | g_1 \rangle \langle g_1 | u_1 \rangle + \alpha_{12} \langle u_1 | g_1 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle + \\ &+ \alpha_{21} \langle u_1 | g_2 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle + \alpha_{22} \langle u_1 | g_2 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle g_1 | U^{(2)} | g_1 \rangle &= \frac{\alpha_{11}}{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle} \left\{ \begin{array}{ll} \alpha_{11} \langle u_1 | g_1 \rangle \langle g_1 | u_1 \rangle & + \alpha_{12} \langle u_1 | g_1 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle \\ + \alpha_{21} \langle u_1 | g_2 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle & + \alpha_{22} \langle u_1 | g_2 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle \\ - \langle g_1 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_1 \rangle \alpha_{11} & - \langle g_1 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_2 \rangle \alpha_{21} \\ - \langle g_2 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_1 \rangle \alpha_{12} & - \langle g_2 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_2 \rangle \alpha_{22} \end{array} \right\} \\ \langle g_1 | U^{(2)} | g_1 \rangle &= \frac{\alpha_{11}}{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle} \{0\} \\ \langle g_1 | U^{(2)} | g_1 \rangle &= 0 \end{aligned} \tag{A.63}$$

Multiplicando por $|g_1\rangle$ o lado direito e por $\langle g_1 |$ o lado esquerdo da equação (A.57), obtemos

$$\langle g_1 | U^{(2)} | g_1 \rangle = \beta_{11} \tag{A.64}$$

Da equação (A.63) e (A.64), temos que $\beta_{11} = 0$. Similarmente o coeficiente β_{22} também é nulo.

Para o coeficiente β_{12} temos

$$\langle g_1 | U^{(2)} | g_2 \rangle = \beta_{12} \tag{A.65}$$

e

$$\langle g_1 | U^{(2)} | g_2 \rangle = \langle g_1 | U^{(1)} | g_2 \rangle - \frac{\langle g_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle \langle u_1 | U^{(1)} | g_2 \rangle}{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle} \quad (\text{A.66})$$

como

$$U^{(1)} | g_2 \rangle = \alpha_{12} | g_1 \rangle + \alpha_{22} | g_2 \rangle \quad (\text{A.67})$$

$$\langle g_1 | U^{(1)} = \langle g_1 | \alpha_{11} + \langle g_2 | \alpha_{12} \quad (\text{A.68})$$

e

$$\langle g_1 | U^{(1)} | g_2 \rangle = \alpha_{12} \quad (\text{A.69})$$

substituindo (A.67), (A.68) e (A.69) em (A.66), ficamos

$$\langle g_1 | U^{(2)} | g_2 \rangle = \frac{\alpha_{12}}{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{11} \langle u_1 | g_1 \rangle \langle g_1 | u_1 \rangle + \alpha_{12} \langle u_1 | g_1 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle \\ + \alpha_{21} \langle u_1 | g_2 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle + \alpha_{22} \langle u_1 | g_2 \rangle \langle g_2 | u_1 \rangle \\ - \langle g_1 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_1 \rangle \alpha_{11} - \langle g_1 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_2 \rangle \alpha_{21} \\ - \langle g_2 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_1 \rangle \alpha_{12} - \langle g_2 | u_1 \rangle \langle u_1 | g_2 \rangle \alpha_{22} \end{array} \right\}$$

$$\langle g_1 | U^{(2)} | g_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.70})$$

Da equação (A.70) e (A.65), temos que $\beta_{12} = 0$. Similarmente $\beta_{21} = 0$.

Prova da relação (4.54)

Da equação (4.12), temos

$$K = \frac{\langle u | U | u \rangle^2}{\langle u | U | u \rangle - \langle u | U | \phi_1 \rangle} \quad (\text{A.71})$$

substituindo $U = \lambda U'$ na relação (A.71), ficamos

$$K = \frac{\lambda^2 \langle u | U' | u \rangle^2}{\lambda \langle u | U' | u \rangle - \lambda \langle u | U' | \phi_1 \rangle} = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_1 - K_1}$$

$$K = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_1 - K_1} = \lambda_1^2 \underbrace{\left(\frac{1}{\lambda_1 - K_1} \right)}_J$$

expandindo o termos J

$$\left(\frac{1}{\lambda_1 - K_1} \right) = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{K_1}{\lambda_1^2} + \frac{K_1^2}{\lambda_1^3} + \dots$$

ficamos

$$K = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_1 - K_1} = \lambda_1^2 \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{K_1}{\lambda_1^2} + \frac{K_1^2}{\lambda_1^3} + \dots \right)$$

$$K = \lambda_1 + K_1 + \underbrace{\frac{K_1^2}{\lambda_1}}_{\approx 0} + \dots$$

$$K_1 = K - \lambda_1$$

substituindo K dado na equação (4.51), chegamos a

$$K_1 = \lambda_1 - \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots$$

$$K_1 = \lambda_2 + \lambda_3 + \dots \quad (\text{A.72})$$

Prova da relação (4.54)

Das equações (4.52) e (4.8)

$$K_1 = \langle u | U | u_1 \rangle + \frac{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle^2}{\langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle - K_2} \quad (\text{A.73})$$

$$|u_1\rangle = G_0 U |u\rangle \quad (\text{A.74})$$

temos

$$K_1 = \lambda^2 \langle u | U G_0 U | u_1 \rangle + \frac{\lambda^2 \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle^2}{\lambda \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle - K_2}$$

$$K_1 = \lambda^2 \langle u | U G_0 U | u_1 \rangle + \underbrace{\lambda^2 \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle^2}_L \underbrace{\left(\frac{1}{\lambda \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle - K_2} \right)}_M$$

Expandindo o termo M, ficamos

$$K_1 = \lambda^2 \langle u | U G_0 U | u \rangle + \lambda \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle + K_2 + \dots \quad (\text{A.75})$$

Termo L

$$\begin{aligned} \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle &= \lambda^2 \langle u | U G_0 U^{(1)} G_0 U | u \rangle \\ \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle &= \lambda^2 \langle u | U G_0 \left[U - \frac{U | u \rangle \langle u | U}{\langle u | U | u \rangle} \right] G_0 U | u \rangle \\ \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle &= \lambda^2 \langle u | U G_0 U G_0 U | u \rangle - \lambda^2 \frac{\langle u | U G_0 U | u \rangle \langle u | U G_0 U | u \rangle}{\langle u | U | u \rangle} \\ \langle u_1 | U^{(1)} | u_1 \rangle &= \frac{\lambda_3}{\lambda} - \frac{\lambda_2^2}{\lambda \lambda_1} \end{aligned} \quad (\text{A.76})$$

substituindo (A.76) em (A.75), ficamos

$$\begin{aligned} K_1 &= \lambda_2 + \lambda \left(\frac{\lambda_3}{\lambda} - \frac{\lambda_2^2}{\lambda \lambda_1} \right) + K_2 + \dots \\ K_1 &= \lambda_2 + \lambda_3 - \underbrace{\frac{\lambda_2^2}{\lambda \lambda_1}}_{\approx 0} + K_2 + \dots \\ K_2 &= -\lambda_2 - \lambda_3 + K_1 + \dots \\ K_2 &= -\lambda_2 - \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6 + \dots \\ K_2 &= \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.77})$$

Apêndice B

Potencial de troca modelo semi-clássico (SEMI)

Das equações (2.72) e (2.70)

$$M(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{u_i^*(\vec{r}') u_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{B.1})$$

$$\left[\nabla^2 + \kappa_0^2(\vec{r}) \right] u_0(\vec{r}) = 0 \quad (\text{B.2})$$

e da relação

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\vec{r}) \quad (\text{B.3})$$

escrevemos a equação (B.1) como

$$\nabla^2 M(\vec{r}) = -4\pi u_i^*(\vec{r}) u_0(\vec{r}) \quad (\text{B.4})$$

Admitindo que $M(\vec{r})$ possa ser escrita como um produto de duas funções, dadas por

$$M(\vec{r}) = A(\vec{r}) u_0(\vec{r}) \quad (\text{B.5})$$

onde $A(\vec{r})$ é uma função amplitude que varia suavemente enquanto que $u_0(\vec{r})$ oscila rapidamente. Aplicando o ∇^2 em $M(\vec{r})$, ficamos

$$\nabla^2 M = \nabla^2 (A u_0)$$

$$\nabla^2 M = \nabla (\nabla (A u_0))$$

$$\nabla^2 M = \nabla ((\nabla A) u_0 + A (\nabla u_0))$$

$$\nabla^2 M = (\nabla^2 A) u_0 + 2 (\nabla A) (\nabla u_0) + A (\nabla^2 u_0) \quad (\text{B.6})$$

da equação (B.2), temos

$$\nabla^2 u_0 = -\kappa_0^2 u_0 \quad (\text{B.7})$$

substituindo (B.7) em (B.6), ficamos

$$\begin{aligned} -4\pi u_i^* u_0 &= (\nabla^2 A) u_0 + 2 (\nabla A) (\nabla u_0) - A \kappa_0^2 u_0 \\ A &= \frac{4\pi u_i^*}{\kappa_0^2} + \left[\frac{\nabla^2 A}{\kappa_0^2} + \frac{2 (\nabla A) (\nabla u_0)}{\kappa_0^2 u_0} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Substituindo (B.8) em si mesmo, temos

$$\begin{aligned} A &= \frac{4\pi u_i^*}{\kappa_0^2} + \left\{ \frac{1}{k_0} \nabla^2 \left[\frac{4\pi u_i^*}{k_0^2} + \frac{\nabla^2 A}{k_0^2} + \frac{2 (\nabla A) (\nabla u_0)}{k_0^2 u_0} \right] \right\} + \\ &\quad + \left\{ \frac{2 \nabla u_0}{k_0^2 u_0} \nabla \left[\frac{4\pi u_i^*}{\kappa_0^2} + \frac{\nabla^2 A}{k_0^2} + 2 \frac{(\nabla A) (\nabla u_0)}{k_0^2 u_0} \right] \right\} \end{aligned}$$

finalmente ordenando em termos de k_0 obtemos

$$A(\vec{r}) = \frac{4\pi u_i^*(\vec{r})}{\kappa_0^2(\vec{r})} + \frac{2}{\kappa_0^2(\vec{r})} \left[\frac{\nabla u_0(\vec{r})}{u_0(\vec{r})} \right] \bullet \left\{ \nabla \left[\frac{4\pi u_i^*(\vec{r})}{\kappa_0^2(\vec{r})} \right] \right\} + \dots \quad (\text{B.9})$$

Referências Bibliográficas

- [1] Faisal, F. H.; J. Phys B, 3, 636, (1970)
- [2] Czyzak, S. J., Aller, L. H. e Leckrone, D.; J. Astrophys, 157, 1225, (1969)
- [3] Dalgarno, A., e McCray, R. A.; Annu. Rev. Astron. Astrophys, 10, 375, (1972)
- [4] Demaria, A. J.;Proc. IEEE, 61, 731, (1973)
- [5] Horacek, J., e Sasakawa, T.; Phys. Rev, 28, 2151 (1983)
- [6] Khinchin, A. Ya., Continued Fractions, Dover Science, New York 1997
- [7] Beskin, N., Frações Contínuas, Ed. Unijuí, Ijuí 2001
- [8] Pissanetzky, S.; Space Matrix Technology, Academic Press, London 1984
- [9] Padial, N. T. e Norcross, D. W.; Phys. Rev. A, 29, 1742 (1984)
- [10] Ribeiro, E. M. S., Pós-Doutorado: "Processos de Colisão e Interações de Átomos e Moléculas", Universidade Estadual de Campinas (2000)

- [11] Ribeiro, E. M. S., Machado, L. E., Lee M. T., Brescansin, L. M.;
Comput. Phys. Commun., 136, 117, (2001)
- [12] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [13] Hara, S.; J. Phys. Soc. Jpn., 22, 710
- [14] Riley, M. E., e Truhlar, D. G.; J. Chem. Phys, 63, 2182 (1975)
- [15] Furness, J. B., e McCarthy, I. E.; J. Phys. B, 6, 2280 (1973)
- [16] Lewis, B. R., Furness, J. B., e Tuebner, P. J. O.; J. Phys. B, 1,
1083 (1974)
- [17] Bransden, B. H., e Joachain, C. J.; Physics of Atoms and Molecules,
longman, Londres 1983
- [18] Rescigno, N. T., McCurdy, C. W. e Mckoy, V.; J. Phys. B., 7,
2396 (1974)
- [19] Shimamura, I., e Takayanagi, K.; Electron-molecule collisions,
plenum press, New York and London 1984
- [20] Finn, T. G. e Doering, J. P.; J. Chem. Phys., 63, 4399 (1975)
- [21] Bromberg, J. P.; J. Chem. Phys., 50, 3906 (1969)
- [22] Onda, K.; Sci. Univ. Tokyo. Rep., 36, 343 (1971)
- [23] Slater, J. C.; Phys. Rev., 81, 385 (1951)
- [24] Slater, J. C.; Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill,
New York 1960
- [25] Sham, L. J. e Kohn, W.; Phys. Rev., 145, 561 (1966)
- [26] Yonei, K.; J. Phys. Soc. Japan 22, 1127 (1967)

- [27] Liberman, D. A.; Phys. Rev., 171, 1 (1968)
- [28] Slater, J. C., Wilson, T. M. e Wood, J. H.; Phys. Rev., 179, 28 (1969)
- [29] Levine, I. N.; Quantum Chemistry, Allyn and Bocon, Boston 1970
- [30] Joachain, C. J.; Quantum Collision Theory, north-holland 1987
- [31] Bransden, B. H. e Joachain. C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [32] Itikawa, Y. e Mason, N.; J. Phys. Chem. Ref. Data 34, 1 (2005)
- [33] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. e Buckman, S.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37 625 (2004)
- [34] Shyn, T. W. e Cho, S. Y.; Phys. Rev. A 36 5138 (1987)
- [35] Johnstone, W. M. e Newell, W. R.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24 3633 (1991)
- [36] Danjo, A. e Nishimura, H.; J. Phys. Soc. Japan 54 1224 (1985)
- [37] Rescigno, T. N. e Lengsfeld, B. H.; Z. Phys. D 24 117 (1992)
- [38] Okamoto, Y., Onda, K. e Itikawa, Y.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 745 (1993)
- [39] Gianturco, F. A., Meloni, S., Paiolletti, P., Lucchese, R. R. e Sanna, N.; J. Chem. Phys. 108 4002 (1998)
- [40] Varella, M. T., Bettega, M., Lima, M. e Ferreira, L.; J. Chem. Phys. 111 6396 (1999)

- [41] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanche, L., Science 287, 1658 (2000)
- [42] Folkard, M., Prise, K. M., Brocklehurst, B. e Michael, B. D.; J. Phys. B 32, 2753 (1999)
- [43] Machado, L. E., Mu-Tao, L.,Brescansin, M., Lima, M. A. P. e Mckoy, V.; J. Phys. B. 28, 467 (1995)
- [44] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. and Buckman, S. J.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 625 (2004)
- [45] Brunger, M. J., Buckman, S. J., Newman, D. S. e Alle, D. T.; J. Phys. B 24, 1435 (1991)
- [46] Furst, J., Mahgerefteh, M. e Golden, D. E; Phys. Rev. A 30, 2256 (1984)
- [47] Shyn, T. W. e Sharp W. E.; Phys. Rev. A 24, 1734 (1981)
- [48] Szabo, A. e Ostlund, N. S.; Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc. New York 1996
- [49] Ashok, J. e Baluja, K. L.; Phys. Rev. A 45 202 (1991)
- [50] Morrison, M. A. e Collins, L. A.; Phys. Rev. A 23 127 (1980)
- [51] Waite, J. H., Cravens, T. E., Atreya, S. K., Kozyra, J. e Nagy, A. F.;EOS Trans. Am. Geophys. Union 61, 1024 (1980)
- [52] Trevisan, C. S., Orel, A. E. e Rescigno, T. N.; Phys. Rev. A 74, 042716 (2006)
- [53] Sanches, L.; Eur. Phys. J.D 35, 367 (2005)

- [54] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanches, L.; Science 287, 1658 (2000)
- [55] Ellder, J.; Astrophys. J. 242, L93 (1980)
- [56] Irvine, W. M.; Astrophys. J. 342, 871 (1989)
- [57] Vizcaino, V., Jelisavcic, M., Sullivan J. P. e Buckman, S. J.; New J. Phys. 8, 85 (2006)
- [58] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; New J. Phys. 6, 66 (2004)
- [59] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; Eur. Phys. J. D 39, 399 (2006)
- [60] Rescigno, T. N., Trevisan, C. S. e Orel, A. E.; Phys. Rev. Lett. 96, 213201 (2006)
- [61] Dunning, T. H.; J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970)
- [62] Hocking, W. H.; Z. Naturforsch A 31, 1113 (1976)
- [63] Allan, M.; J. Phys. B 39 (2006)
- [64] Vinodkumar, M., Joshipura, K. N., Limbachiya, C. e Mason, N.; Phys. Rev. A 74, 022721 (2006)
- [65] Massey, H. S. W.; Proc. Cambridge Philos. Soc. 28, 99 (1931)
- [66] Garrett, W. R.; Phys. Rev. A 4, 2229 (1971)
- [67] Garrett, W. R.; Mol. Phys. 24, 465 (1972)
- [68] Itikawa, Y.; Phys. Rep. 46, 117 (1978)
- [69] Faisal, F. H. M.; J. Phys. B 3, 636 (1970)
- [70] Faisal, F. H. M. e Temkin, A.; Phys. Rev. Lett. 28, 203 (1972)
- [71] Marriott, R.; Proc. R. Soc. London 72, 121 (1958)

- [72] Omidvar,K.; Phys. Rev. A 133, 970 (1970)
- [73] Smith, K., Henry, R. J. W. e Burke, P. G.; Phys. Rev. 147, 21 (1966)
- [74] Fano, U.; Comments At. Mol. Phys. 1, 140 (1970)
- [75] Khakoo, M. A., Silva, H., Muse, J., Lopes, M. C. A., Winstead, C., Mckoy, V.; Phys. Rev. A 78, 052710 (2008)
- [76] Johnstone, W. M. e Newell, W. R.; J. Phys. B 26, 3633 (1991)

Oséias Alves Pessoa

*Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no
Método das Frações Continuadas*

Florianópolis

Junho 2009

Oséias Alves Pessoa

*Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no
Método das Frações Continuadas*

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de
Doutorado na área da Física Atômica e
Molecular.

Orientador:

Dr. Sérgio Eduardo Michelin

Co-orientador:

Dr. Kahio Tibério Mazon

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Florianópolis

Junho 2009

Tese de Doutorado sob o título *"Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no Método das Frações Continuadas"*, defendida por Oséias Alves Pessoa e aprovada em 19 junho de 2009, em Florianópolis , Estado de Santa Catarina, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
Orientador

Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon
Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Humberto L. Oliveira
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
Universidade Federal de Santa Catarina

Resumo

Este trabalho calcula a seção de choque diferencial elástica (DCS), a seção de choque integral (ICS) e a seção de choque de momento transferido (MTCS) usando o Método das Frações Continuadas (MCF). O Método das Frações Continuadas (MCF) é um método iterativo proposto por J. Horacek e T. Sasakawa [5] que calcula a matriz de reatância R para espalhamentos elásticos elétron-molécula para moléculas de camada fechada de qualquer simetria. Os potenciais de interação elétron-molécula usados nos cálculos neste trabalho são: o potencial estático com potenciais modelos para os efeitos de troca, correlação e polarização. Para o efeito de troca usam-se dois potenciais modelos amplamente conhecidos, o FEG (Modelo de Gás de Elétrons de Hara) [9] e o SEMI (Modelo semi-clássico) [10, 11]. Para o efeito de polarização e correlação usa-se o modelo de Padial e Norcross [7]. A título de teste para os cálculos executado neste trabalho escolhe-se duas moléculas, a molécula de H_2 por ser a mais simples e a molécula de H_2O por possuir muitos dados experimentais e devido sua importância, embora seja uma molécula extremamente difícil de estudar devido à sensibilidade nos resultados causada por seu grande momento de dipolo. Calculam-se então as seções de choque diferencial (DCS), as seções de choque integral (ICS) e as seções de choque de momento transferido (MTCS) para essas moléculas teste comparando-as com dados experimentais presentes na literatura para energias variando de 1,0 a 5,0eV para H_2 e 4,0 a 50,0eV para H_2O . A molécula de fato de interesse neste trabalho é a biomolécula do ácido fórmico $HCOOH$ (CH_2O_2), pois descobertas recentes de Sanches *e col.* [49, 50] verificaram que há destruição do DNA em biomoléculas devido à incidência de elétrons com energia baixa. Mediante esta constatação aumentou-se significativamente o interesse por esses tipos de moléculas e particularmente à molécula de $HCOOH$ serve como prelúdio para futuros estudos em outras biomoléculas mais complexas. Como a molécula $HCOOH$ possui pouca simetria ela satisfaz o escopo deste trabalho, pois o MCF foi desenvolvido para moléculas sem ou com pouca simetria. Obtêm-se então as seções de choque diferencial (DCS), as seções de choque integral (ICS) e as seções de choque de momento transferido (MTCS) e compara-se com dados presentes na literatura para energia incidente de 1,8 eV a 50,0 eV.

Abstract

This work calculates the differential cross section (DCS), the integral cross section (ICS) and the momentum transfer cross section (MTCS) using the Method of Continued Fractions (MCF). The Method of Continued Fractions (MCF) is a method iterative proposed by J. Horacek and T. Sasakawa [5] that calculates the reactance R matrix for scattering elastic electron-molecule for molecules of closed-shell of arbitrary symmetry. The potentials of interaction electron-molecule used in the calculations in this work are: the static potential with potentials models for the exchange effects, correlation and polarization. For the exchange effect two potentials models are used thoroughly known, FEG (Potential model Free Electron Gas of Hara) [9] and SEMI (Potential model semiclassical) [10, 11]. The polarization effect and correlation is used the model of Padial and Norcross [7]. In the quality of test for the calculations executed in this work is chosen two molecules, the molecule of H_2 for being the simplest and the molecule of H_2O for possessing many experimental and due your importance, although is a molecule extremely difficult of studying due to the sensibility in the results caused by your great moment of dipole. It are calculated the differential cross sections (DCS), the integral cross sections (ICS) and the momentum transfer cross sections (MTCS) for those molecules test comparing them with data experimental presents in the literature for energies varying from 1,0 to 5,0eV to H_2 and 4,0 to 50,0eV for H_2O . The molecule in fact of interest in this work is the biomolecule of the formic acid $HCOOH$ (CH_2O_2), because recent discoveries of Sanches *et al* [49, 50] they verified that there is destruction of DNA in biomolecules due to the electrons incidence with low energy. Due this verification increased the interest significantly for those types of molecules and particularly to the molecule of $HCOOH$ serves as prelude for futures studies in other more complex biomolecules. As the molecule $HCOOH$ possesses little symmetry she satisfies the objective of this work, because MCF was developed for molecules without or with little symmetry. They are obtained the differential cross sections (DCS), the integral cross sections (ICS) and the momentum transfer cross sections (MTCS) and is compared with data presents in the literature for incident energy of 1,8 eV to 50,0 eV.

- [1] Faisal, F. H.; J. Phys B, 3, 636, (1970)
- [2] Czyzak, S. J., Aller, L. H. e Leckrone, D.; J. Astrophys, 157, 1225, (1969)
- [3] Dalgarno, A., e McCray, R. A.; Annu. Rev. Astron. Astrophys, 10, 375, (1972)
- [4] Demaria, A. J.;Proc. IEEE, 61, 731, (1973)
- [5] Horacek, J., e Sasakawa, T.; Phys. Rev, 28, 2151 (1983)
- [6] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [7] Padial, N. T. e Norcross, D. W.; Phys. Rev. A, 29, 1742 (1984)
- [8] Natalense, A. P. P.; Tese de Doutorado, Unicamp (1997)
- [9] Hara,S.; J. Phys. Soc. Jpn., 22, 710
- [10] Riley, M. E., e Truhlar, D. G.; J. Chem. Phys, 63, 2182 (1975)
- [11] Furness, J. B., e McCarthy, I. E.; J. Phys. B, 6, 2280 (1973)
- [12] Lewis, B. R., Furness, J. B., e Tuebner, P. J. O.; J. Phys. B, 1, 1083 (1974)
- [13] Bransden, B. H., e Joachain, C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [14] Rescigno, N. T., McCurdy, C. W. e Mckoy, V.; J. Phys. B., 7, 2396 (1974)
- [15] Shimamura, I., e Takayanagi, K.; Electron-molecule collisions, plenum press, New York and London 1984
- [16] Finn, T. G. e Doering, J. P.; J. Chem. Phys., 63, 4399 (1975)
- [17] Bromberg, J. P.; J. Chem. Phys., 50, 3906 (1969)
- [18] Onda, K.; Sci. Univ. Tokyo. Rep., 36, 343 (1971)
- [19] Slater, J. C.; Phys. Rev., 81, 385 (1951)
- [20] Slater, J. C.; Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill, New York 1960
- [21] Sham, L. J. e Kohn, W.; Phys. Rev., 145, 561 (1966)
- [22] Yonei, K.; J. Phys. Soc. Japan 22, 1127 (1967)
- [23] Liberman, D. A.; Phys. Rev., 171, 1 (1968)
- [24] Slater, J. C., Wilson, T. M. e Wood, J. H.; Phys. Rev., 179, 28 (1969)
- [25] Levine, I. N.; Quantum Chemistry, Allyn and Bocon, Boston 1970

- [26] Joachain, C. J.; Quantum Collision Theory, north-holland 1987
- [27] Bransden, B. H. e Joachain. C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [28] Itikawa, Y. e Mason, N.; J. Phys. Chem. Ref. Data 34, 1 (2005)
- [29] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. e Buckman, S.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37 625 (2004)
- [30] Shyn, T. W. e Cho, S. Y.; Phys. Rev. A 36 5138 (1987)
- [31] Johnstone, W. M. e Newell, W. R.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24 3633 (1991)
- [32] Danjo, A. e Nishimura, H.; J. Phys. Soc. Japan 54 1224 (1985)
- [33] Rescigno, T. N. e Lengsfeld, B. H.; Z. Phys. D 24 117 (1992)
- [34] Okamoto, Y., Onda, K. e Itikawa, Y.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 745 (1993)
- [35] Gianturco, F. A., Meloni, S., Paoletti, P., Lucchese, R. R. e Sanna, N.; J. Chem. Phys. 108 4002 (1998)
- [36] Varella, M. T., Bettega, M., Lima, M. e Ferreira, L.; J. Chem. Phys. 111 6396 (1999)
- [37] Boudaffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanche, L., Science 287, 1658 (2000)
- [38] Folkard, M., Prise, K. M., Brocklehurst, B. e Michael, B. D.; J. Phys. B 32, 2753 (1999)
- [39] Machado, L. E., Mu-Tao, L., Brescansin, M., Lima, M. A. P. e Mckoy, V.; J. Phys. B. 28, 467 (1995)
- [40] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. and Buckman, S. J.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 625 (2004)
- [41] Brunger, M. J., Buckman, S. J., Newman, D. S. e Alle, D. T.; J. Phys. B 24, 1435 (1991)
- [42] Furst, J., Mahgerefteh, M. e Golden, D. E; Phys. Rev. A 30, 2256 (1984)
- [43] Shyn, T. W. e Sharp W. E.; Phys. Rev. A 24, 1734 (1981)
- [44] Szabo, A. e Ostlund, N. S.; Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc. New York 1996
- [45] Ashok, J. e Baluja, K. L.; Phys. Rev. A 45 202 (1991)
- [46] Morrison, M. A. e Collins, L. A.; Phys. Rev. A 23 127 (1980)
- [47] Waite, J. H., Cravens, T. E., Atreya, S. K., Kozyra, J. e Nagy, A. F.; EOS Trans. Am. Geophys. Union 61, 1024 (1980)
- [48] Trevisan, C. S., Orel, A. E. e Rescigno, T. N.; Phys. Rev. A 74, 042716 (2006)

- [49] Sanches, L.; Eur. Phys. J.D 35, 367 (2005)
- [50] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanches, L.; Science 287, 1658 (2000)
- [51] Ellder, J.; Astrophys. J. 242, L93 (1980)
- [52] Irvive, W. M.; Astrophys. J. 342, 871 (1989)
- [53] Vizcaino, V., Jelisavcic, M., Sullivan J. P. e Buckman, S. J.; New J. Phys. 8, 85 (2006)
- [54] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; New J. Phys. 6, 66 (2004)
- [55] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; Eur. Phys. J. D 39, 399 (2006)
- [56] Rescigno, T. N., Trevisan, C. S. e Orel, A. E.; Phys. Rev. Lett. 96, 213201 (2006)
- [57] Dunning, T. H.; J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970)
- [58] Hocking, W. H.; Z. Naturforsch A 31, 1113 (1976)
- [59] Allan, M.; J. Phys. B 39 (2006)
- [60] Vinodkumar, M., Joshipura, K. N., Limbachiya, C. e Mason, N.; Phys. Rev. A 74, 022721 (2006)
- [61] Massey, H. S. W.; Proc. Cambridge Philos. Soc. 28, 99 (1931)
- [62] Garrett, W. R.; Phys. Rev. A 4, 2229 (1971)
- [63] Garrett, W. R.; Mol. Phys. 24, 465 (1972)
- [64] Itikawa, Y.; Phys. Rep. 46, 117 (1978)
- [65] Faisal, F. H. M.; J. Phys. B 3, 636 (1970)
- [66] Faisal, F. H. M. e Temkin, A.; Phys. Rev. Lett. 28, 203 (1972)
- [67] Marriott, R.; Proc. R. Soc. London 72, 121 (1958)
- [68] Omidvar, K.; Phys. Rev. A 133, 970 (1970)
- [69] Smith, K., Henry, R. J. W. e Burke, P. G.; Phys. Rev. 147, 21 (1966)
- [70] Fano, U.; Comments At. Mol. Phys. 1, 140 (1970)

Oséias Alves Pessoa

*Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no
Método das Frações Continuadas*

Florianópolis

Junho 2009

Oséias Alves Pessoa

*Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no
Método das Frações Continuadas*

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de
Doutorado na área da Física Atômica e
Molecular.

Orientador:

Dr. Sérgio Eduardo Michelin

Co-orientador:

Dr. Kahio Tibério Mazon

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Florianópolis

Junho 2009

Tese de Doutorado sob o título *"Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no Método das Frações Continuadas"*, defendida por Oséias Alves Pessoa e aprovada em 19 junho de 2009, em Florianópolis , Estado de Santa Catarina, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
Orientador

Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon
Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Humberto L. Oliveira
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
Universidade Federal de Santa Catarina

Resumo

Este trabalho calcula a seção de choque diferencial elástica (DCS), a seção de choque integral (ICS) e a seção de choque de momento transferido (MTCS) usando o Método das Frações Continuadas (MCF). O Método das Frações Continuadas (MCF) é um método iterativo proposto por J. Horacek e T. Sasakawa [5] que calcula a matriz de reatância R para espalhamentos elásticos elétron-molécula para moléculas de camada fechada de qualquer simetria. Os potenciais de interação elétron-molécula usados nos cálculos neste trabalho são: o potencial estático com potenciais modelos para os efeitos de troca, correlação e polarização. Para o efeito de troca usam-se dois potenciais modelos amplamente conhecidos, o FEG (Modelo de Gás de Elétrons de Hara) [9] e o SEMI (Modelo semi-clássico) [10, 11]. Para o efeito de polarização e correlação usa-se o modelo de Padial e Norcross [7]. A título de teste para os cálculos executado neste trabalho escolhe-se duas moléculas, a molécula de H_2 por ser a mais simples e a molécula de H_2O por possuir muitos dados experimentais e devido sua importância, embora seja uma molécula extremamente difícil de estudar devido à sensibilidade nos resultados causada por seu grande momento de dipolo. Calculam-se então as seções de choque diferencial (DCS), as seções de choque integral (ICS) e as seções de choque de momento transferido (MTCS) para essas moléculas teste comparando-as com dados experimentais presentes na literatura para energias variando de 1,0 a 5,0eV para H_2 e 4,0 a 50,0eV para H_2O . A molécula de fato de interesse neste trabalho é a biomolécula do ácido fórmico $HCOOH$ (CH_2O_2), pois descobertas recentes de Sanches *e col.* [49, 50] verificaram que há destruição do DNA em biomoléculas devido à incidência de elétrons com energia baixa. Mediante esta constatação aumentou-se significativamente o interesse por esses tipos de moléculas e particularmente à molécula de $HCOOH$ serve como prelúdio para futuros estudos em outras biomoléculas mais complexas. Como a molécula $HCOOH$ possui pouca simetria ela satisfaz o escopo deste trabalho, pois o MCF foi desenvolvido para moléculas sem ou com pouca simetria. Obtêm-se então as seções de choque diferencial (DCS), as seções de choque integral (ICS) e as seções de choque de momento transferido (MTCS) e compara-se com dados presentes na literatura para energia incidente de 1,8 eV a 50,0 eV.

Abstract

This work calculates the differential cross section (DCS), the integral cross section (ICS) and the momentum transfer cross section (MTCS) using the Method of Continued Fractions (MCF). The Method of Continued Fractions (MCF) is a method iterative proposed by J. Horacek and T. Sasakawa [5] that calculates the reactance R matrix for scattering elastic electron-molecule for molecules of closed-shell of arbitrary symmetry. The potentials of interaction electron-molecule used in the calculations in this work are: the static potential with potentials models for the exchange effects, correlation and polarization. For the exchange effect two potentials models are used thoroughly known, FEG (Potential model Free Electron Gas of Hara) [9] and SEMI (Potential model semiclassical) [10, 11]. The polarization effect and correlation is used the model of Padial and Norcross [7]. In the quality of test for the calculations executed in this work is chosen two molecules, the molecule of H_2 for being the simplest and the molecule of H_2O for possessing many experimental and due your importance, although is a molecule extremely difficult of studying due to the sensibility in the results caused by your great moment of dipole. It are calculated the differential cross sections (DCS), the integral cross sections (ICS) and the momentum transfer cross sections (MTCS) for those molecules test comparing them with data experimental presents in the literature for energies varying from 1,0 to 5,0eV to H_2 and 4,0 to 50,0eV for H_2O . The molecule in fact of interest in this work is the biomolecule of the formic acid $HCOOH$ (CH_2O_2), because recent discoveries of Sanches *et al* [49, 50] they verified that there is destruction of DNA in biomolecules due to the electrons incidence with low energy. Due this verification increased the interest significantly for those types of molecules and particularly to the molecule of $HCOOH$ serves as prelude for futures studies in other more complex biomolecules. As the molecule $HCOOH$ possesses little symmetry she satisfies the objective of this work, because MCF was developed for molecules without or with little symmetry. They are obtained the differential cross sections (DCS), the integral cross sections (ICS) and the momentum transfer cross sections (MTCS) and is compared with data presents in the literature for incident energy of 1,8 eV to 50,0 eV.

- [1] Faisal, F. H.; J. Phys B, 3, 636, (1970)
- [2] Czyzak, S. J., Aller, L. H. e Leckrone, D.; J. Astrophys, 157, 1225, (1969)
- [3] Dalgarno, A., e McCray, R. A.; Annu. Rev. Astron. Astrophys, 10, 375, (1972)
- [4] Demaria, A. J.;Proc. IEEE, 61, 731, (1973)
- [5] Horacek, J., e Sasakawa, T.; Phys. Rev, 28, 2151 (1983)
- [6] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [7] Padial, N. T. e Norcross, D. W.; Phys. Rev. A, 29, 1742 (1984)
- [8] Natalense, A. P. P.; Tese de Doutorado, Unicamp (1997)
- [9] Hara,S.; J. Phys. Soc. Jpn., 22, 710
- [10] Riley, M. E., e Truhlar, D. G.; J. Chem. Phys, 63, 2182 (1975)
- [11] Furness, J. B., e McCarthy, I. E.; J. Phys. B, 6, 2280 (1973)
- [12] Lewis, B. R., Furness, J. B., e Tuebner, P. J. O.; J. Phys. B, 1, 1083 (1974)
- [13] Bransden, B. H., e Joachain, C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [14] Rescigno, N. T., McCurdy, C. W. e Mckoy, V.; J. Phys. B., 7, 2396 (1974)
- [15] Shimamura, I., e Takayanagi, K.; Electron-molecule collisions, plenum press, New York and London 1984
- [16] Finn, T. G. e Doering, J. P.; J. Chem. Phys., 63, 4399 (1975)
- [17] Bromberg, J. P.; J. Chem. Phys., 50, 3906 (1969)
- [18] Onda, K.; Sci. Univ. Tokyo. Rep., 36, 343 (1971)
- [19] Slater, J. C.; Phys. Rev., 81, 385 (1951)
- [20] Slater, J. C.; Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill, New York 1960
- [21] Sham, L. J. e Kohn, W.; Phys. Rev., 145, 561 (1966)
- [22] Yonei, K.; J. Phys. Soc. Japan 22, 1127 (1967)
- [23] Liberman, D. A.; Phys. Rev., 171, 1 (1968)
- [24] Slater, J. C., Wilson, T. M. e Wood, J. H.; Phys. Rev., 179, 28 (1969)
- [25] Levine, I. N.; Quantum Chemistry, Allyn and Bocon, Boston 1970

- [26] Joachain, C. J.; Quantum Collision Theory, north-holland 1987
- [27] Bransden, B. H. e Joachain. C. J.; Physics of Atoms and Molecules, longman, Londres 1983
- [28] Itikawa, Y. e Mason, N.; J. Phys. Chem. Ref. Data 34, 1 (2005)
- [29] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. e Buckman, S.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37 625 (2004)
- [30] Shyn, T. W. e Cho, S. Y.; Phys. Rev. A 36 5138 (1987)
- [31] Johnstone, W. M. e Newell, W. R.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24 3633 (1991)
- [32] Danjo, A. e Nishimura, H.; J. Phys. Soc. Japan 54 1224 (1985)
- [33] Rescigno, T. N. e Lengsfeld, B. H.; Z. Phys. D 24 117 (1992)
- [34] Okamoto, Y., Onda, K. e Itikawa, Y.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 745 (1993)
- [35] Gianturco, F. A., Meloni, S., Paoletti, P., Lucchese, R. R. e Sanna, N.; J. Chem. Phys. 108 4002 (1998)
- [36] Varella, M. T., Bettega, M., Lima, M. e Ferreira, L.; J. Chem. Phys. 111 6396 (1999)
- [37] Boudaffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanche, L., Science 287, 1658 (2000)
- [38] Folkard, M., Prise, K. M., Brocklehurst, B. e Michael, B. D.; J. Phys. B 32, 2753 (1999)
- [39] Machado, L. E., Mu-Tao, L., Brescansin, M., Lima, M. A. P. e Mckoy, V.; J. Phys. B. 28, 467 (1995)
- [40] Cho, H., Park, Y. S., Tanaka, H. and Buckman, S. J.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 625 (2004)
- [41] Brunger, M. J., Buckman, S. J., Newman, D. S. e Alle, D. T.; J. Phys. B 24, 1435 (1991)
- [42] Furst, J., Mahgerefteh, M. e Golden, D. E; Phys. Rev. A 30, 2256 (1984)
- [43] Shyn, T. W. e Sharp W. E.; Phys. Rev. A 24, 1734 (1981)
- [44] Szabo, A. e Ostlund, N. S.; Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc. New York 1996
- [45] Ashok, J. e Baluja, K. L.; Phys. Rev. A 45 202 (1991)
- [46] Morrison, M. A. e Collins, L. A.; Phys. Rev. A 23 127 (1980)
- [47] Waite, J. H., Cravens, T. E., Atreya, S. K., Kozyra, J. e Nagy, A. F.;EOS Trans. Am. Geophys. Union 61, 1024 (1980)
- [48] Trevisan, C. S., Orel, A. E. e Rescigno, T. N.; Phys. Rev. A 74, 042716 (2006)

- [49] Sanches, L.; Eur. Phys. J.D 35, 367 (2005)
- [50] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. e Sanches, L.; Science 287, 1658 (2000)
- [51] Ellder, J.; Astrophys. J. 242, L93 (1980)
- [52] Irvive, W. M.; Astrophys. J. 342, 871 (1989)
- [53] Vizcaino, V., Jelisavcic, M., Sullivan J. P. e Buckman, S. J.; New J. Phys. 8, 85 (2006)
- [54] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; New J. Phys. 6, 66 (2004)
- [55] Gianturco, F. A. e Lucchese, R. R.; Eur. Phys. J. D 39, 399 (2006)
- [56] Rescigno, T. N., Trevisan, C. S. e Orel, A. E.; Phys. Rev. Lett. 96, 213201 (2006)
- [57] Dunning, T. H.; J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970)
- [58] Hocking, W. H.; Z. Naturforsch A 31, 1113 (1976)
- [59] Allan, M.; J. Phys. B 39 (2006)
- [60] Vinodkumar, M., Joshipura, K. N., Limbachiya, C. e Mason, N.; Phys. Rev. A 74, 022721 (2006)
- [61] Massey, H. S. W.; Proc. Cambridge Philos. Soc. 28, 99 (1931)
- [62] Garrett, W. R.; Phys. Rev. A 4, 2229 (1971)
- [63] Garrett, W. R.; Mol. Phys. 24, 465 (1972)
- [64] Itikawa, Y.; Phys. Rep. 46, 117 (1978)
- [65] Faisal, F. H. M.; J. Phys. B 3, 636 (1970)
- [66] Faisal, F. H. M. e Temkin, A.; Phys. Rev. Lett. 28, 203 (1972)
- [67] Marriott, R.; Proc. R. Soc. London 72, 121 (1958)
- [68] Omidvar, K.; Phys. Rev. A 133, 970 (1970)
- [69] Smith, K., Henry, R. J. W. e Burke, P. G.; Phys. Rev. 147, 21 (1966)
- [70] Fano, U.; Comments At. Mol. Phys. 1, 140 (1970)